

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Wagner Barbosa de Souza**

**SEPARAÇÃO DE METAIS COM ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE**  
**PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

**Diamantina**  
**2016**

**Wagner Barbosa de Souza**

**SEPARAÇÃO DE METAIS COM ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE  
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Orientador: Leandro Rodrigues de Lemos

**Diamantina  
2016**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

S729s

Souza, Wagner Barbosa de

Separação de metais com alto valor agregado a partir de placas de  
circuito impresso / Wagner Barbosa de Souza. – Diamantina, 2016.  
83 p. : il.

Orientador: Leandro Rodrigues de Lemos

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) -  
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Sistemas Aquosos Bifásicos. 2. Placas de circuito impresso.  
3. Hidrometalurgia. 4. Resíduos eletrônicos. I. Título.  
II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

**CDD 547**

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Wagner Barbosa de Souza**

**SEPARAÇÃO DE METAIS COM ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE  
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Orientador: Leandro Rodrigues de Lemos

Data da aprovação \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos  
Faculdade de Ciências Exatas – UFVJM

---

Prof. Dr. Wallans Torres Pio dos Santos  
Faculdade das Ciências Biológicas e da Saúde – UFVJM

---

Profª. Dra. Andréa Renata Malagutti  
Faculdade das Ciências Biológicas e da Saúde – UFVJM  
**Diamantina**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Ana e Alfredo (*in memoriam*)  
E a todos meus irmãos

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por permitir o dom da vida e também esta conquista, com seu cuidado especial em cada detalhe desta etapa que se finaliza.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos, pela disponibilidade de orientação, dedicação, pelos ensinamentos que foram relevantes para conclusão deste trabalho.

Aos amigos conquistados durante esta jornada que se mostraram verdadeiros e grandes incentivadores.

Aos meus irmãos que contribuíram para esta conquista;

Ao GOU, grupo de oração universitário que permitiu conhecer belas pessoas e por ter restaurado minha fé;

Enfim, agradeço também a todas as pessoas que não tiveram os nomes citados, mas que de certa forma, me ajudaram a concretizar este sonho, colaborando com idéias, sugestões, críticas ou apenas com carinho, amizade e afeto.

“Em tempos em que quase ninguém se olha nos olhos, em que a maioria das pessoas pouco se interessa pelo que não lhe diz respeito, só mesmo agradecendo àqueles que percebem nossas descrenças, indecisões, suspeitas, tudo o que nos paralisa, e gastam um pouco da sua energia conosco, insistindo ...” Martha Medeiros

## RESUMO

Com o avanço exponencial da indústria de eletrônicos, o consumo destes produtos também está crescendo largamente. Com isso, os descartes destes equipamentos também crescem na mesma proporção. Por ano, no mundo, estima-se que mais de 25 milhões de toneladas de lixo eletrônico sejam descartadas. Neste trabalho foi desenvolvido um novo método hidrometalúrgico ambientalmente seguro para a extração seletiva de cobre, níquel e prata provenientes de resíduos de placas de circuito impresso (PCI), empregando Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) como técnica de extração. O comportamento de extração dos íons metálicos Cu (II), Ni(II), Fe(III) e Ag(I) em SAB formado por copolímero tribloco L64 + MgSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O foi avaliado para a otimização do método, verificando a influência dos seguintes parâmetros experimentais sobre a extração dos analitos: valores de pH do SAB (3,0; 6,0; 9,0 e 11,0); natureza e concentração dos agentes extratores 1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN) para os estudos de extração do Cu(II), 1-nitroso-2-naftol (1N2N) e dimetilglioxima (DMG) para a extração do íon Ni(II), tiocianato (SCN) e ditizona (Dz) para a extração da Ag(I). A eficiência de recuperação seletiva dos metais foi avaliada por meio da análise da porcentagem de extração (%E) e do fator de separação (S) entre os íons de interesse. As melhores condições para extração seletiva foram: PAN [3,5 mmol.Kg<sup>-1</sup>] em pH = 6,0 em 6 etapas consecutivas para separação do Cu(II), DMG [5,00 mmol.Kg<sup>-1</sup>] em pH = 9,0 para o Ni(II) e SCN [5,20 mmol.Kg<sup>-1</sup>] em pH = 9,0 para a Ag(I). Em todas as situações foram obtidos valores de fator de separação (S) entre o analito e os concomitantes metálicos maiores que 10<sup>3</sup>. As condições ótimas obtidas foram aplicadas ao lixiviado de PCI para a extração de cobre, níquel e prata de forma sequencial, obtendo-se altos valores de S entre o analito e os concomitantes metálicos ( $S_{Cu,Ni} = 1,46 \times 10^3$ ,  $S_{Cu,Fe} = 1,55 \times 10^4$ ,  $S_{Cu,Ag} = 1,59 \times 10^4$ ,  $S_{Ni,Fe} = 3,27 \times 10^4$ ,  $S_{Ni,Ag} = 3,47 \times 10^4$  e  $S_{Ag,Fe} = 4,80 \times 10^3$ ). Após a extração de cada metal foi realizado um estudo de stripping em uma única etapa, onde 89,5%, 92,5% e 82,5% de Cu(II), Ni(II) e Ag(I), respectivamente foram disponibilizados para a etapa de eletrodeposição. Portanto o método utilizando SAB se mostrou eficiente e dentro dos princípios da química verde, pois utiliza componentes atóxicos, biodegradáveis e recicláveis e de rápida separação de fases sem a formação de emulsões estáveis. Sendo um método alternativo para a extração líquido – líquido tradicional.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sistemas aquosos bifásicos. Placas de circuito impresso. Hidrometalurgia. Resíduos eletrônicos.

## ABSTRACT

With the exponential advancement of electronic industry, the consumption of these products is also growing wide. With this, the drops of this equipment also grow at the same rate. A year in the world, it is estimated that more than 25 million tons of electronic waste are disposed. This work developed a new environmentally safe hydrometallurgical method for the selective extraction of copper, nickel and silver from waste printed circuit board (PCB) using Aqueous Two-Phase Systems (SAB) as extraction technique. The extraction behavior of metal ions Cu (II), Ni (II), Fe (III) and Ag (I) SAB formed by tri-block copolymer L64 +  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  was evaluated for the optimization of the method by checking the influence of the following experimental parameters on the extraction of analytes: the SAB pH (3.0, 6.0, 9.0 and 11.0); nature and concentration of agents extractors 1- (2-pyridyl-azo) -2-naphthol (PAN) Cu for the extraction method (II), the 1-nitroso-2-naphthol (1N2N) and dimethylglyoxime (DMG) for ion extraction Ni (II), thiocyanate (SCN) and dithizone (Dz) for the extraction of Ag (I). The selective metal recovery efficiency was evaluated by the percentage extraction analysis (% E) and separation factor (S) between the ions of interest. The best conditions for selective extractions were NAP [3,5 mmol.Kg<sup>-1</sup>] at pH 6.0 in 6 consecutive stages for separation of Cu (II) DMG [5.00 mmol.Kg<sup>-1</sup>] pH = 9.0 for Ni (II) and SCN [5,20 mmol.Kg<sup>-1</sup>] at pH = 9.0 for Ag (I). In all cases they were obtained separation factor values (S) between the analyte and the larger metal Concomitant  $10^3$ . The obtained optimum conditions were applied to the PCI leached copper extraction, nickel and silver sequentially, yielding if high S values between the analyte and the metal concomitant ( $S_{\text{Cu, Ni}} = 1.46 \times 10^3$ ,  $S_{\text{Cu, Fe}} = 1.55 \times 10^4$ ,  $S_{\text{Cu, Ag}} = 1.59 \times 10^4$ ,  $S_{\text{Ni, Fe}} = 3.27 \times 10^4$ ,  $S_{\text{Ni, Ag}} = 3.47 \times 10^4$  and  $S_{\text{Ag, Fe}} = 4.80 \times 10^3$ ). After extraction of each metal it was made a study stripping in one step, where 89.5%, 92.5% and 82.5% Cu (II), Ni (II) and Ag (I), respectively, were available for the electroplating step. Therefore, the method using BSA was efficient and within the principles of green chemistry, because it uses non-toxic, biodegradable and recyclable and fast phase separation without the formation of stable emulsions components. As an alternative method for liquid - liquid extraction traditional.

**KEY WORDS:** Aqueous two-phase systems. Printed circuit boards. Hydrometallurgy. Electronic waste.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -Quantidades de e-lixo gerados a partir de PCs em kg / cap ano .....	19
<b>Figura 2</b> - Tendências na produção global de PCI e previsão (2012 e 2016) em milhões de US\$.....	22
<b>Figura 3</b> - Placa de Circuito impresso com componentes microeletrônicos.....	23
<b>Figura 4</b> - Esquema de classificação das placas de circuito impresso.....	23
<b>Figura 5</b> - Composição do SAB poli (óxido de etileno) 1500g mol <sup>-1</sup> (PEO1500) + sulfato de amônio + água à 25°C .....	35
<b>Figura 6</b> - Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e sal (CFS composição da fase superior; CG composição global; CFI composição da fase inferior; PC ponto crítico) .....	36
<b>Figura 7</b> - Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno.....	43
<b>Figura 8</b> - Estrutura molecular de um copolímero tribloco formado por (EO)m—(PO)n—(EO)m .....	44
<b>Figura 9</b> - (a) a molécula de copolímero tribloco (EO) x (PO) y (EO) x , onde x e y indicam o número de óxido de etileno e de óxido de polipropileno monómeros por bloco, (b) sistema de duas fases aquosa formada pelo copolímero tribloco e sal e (c) complexo metálico(compostos hidrófobos) preferencialmente particionado na fase enriquecida em copolímero devido à sua solubilização em os núcleos micelares .....	45
<b>Figura 10</b> : Extração sequencia da amostra real do Cu(II), Ni(II) e Ag(I) .....	51
<b>Figura 11</b> - Comportamento de extração de Cu (II), Ni(II), Fe(III) e Ag(I) na presença e ausência do extrator PAN em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> em pH = 6,0. ....	54
<b>Figura 12</b> - %E dos íons metálicos em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> + água utilizando PAN como extrator em pH = 3,0 (a) e 9,0 (b).....	56
<b>Figura 13</b> - Comportamento de extração dos íons Cu (II), Ni (II), Fe (II), e Ag (I), na presença e ausência do extratante PAN 3,5 mmol kg <sup>-1</sup> em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> em pH = 6,0, em 6 etapas consecutivas de extração.....	59
<b>Figura 14</b> - Comportamento de extração de Ni(II), Fe(III) e Ag(I) na presença e ausência do extratante 1N2N em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> em pH = 3,0 (a), pH = 6,0 (b), pH = 9,0 (c) e pH = 11,0 (d).....	60

<b>Figura 15</b> - Comportamento de extração de Ni(II), Fe(III) e Ag(I) na presença e ausência do extratores Dimetilglioxima em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> em pH = 3,0 (a), pH = 6,0 (b) e pH = 9,0 (c).....	62
<b>Figura 16</b> - Comportamento de extração de Fe(III) e Ag(I) na presença e ausência do extrator Tiocianato de potássio em pH = 3,0 (a), pH = 6,0 (b) e pH = 9,0 (c) em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> . ....	64
<b>Figura 17</b> - Comportamento de extração de Fe (III) e Ag(I) na presença e ausência do extrator Ditizona em pH = 3,0 (a), pH = 6,0 (b) e pH = 9,0 (c) em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> . ....	64
<b>Figura 18</b> - Comportamento de extração sequencial de Cu(II), Ni(II) e Ag(I) na presença do extrator PAN em pH = 6,0 para Cu (II), Dimetilglioxima pH = 9,0 para Ni(II), KSCN em pH = 9,0 para Ag(I) em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> . ....	67
<b>Figura 19</b> - %S do Cu, Ni e Ag em SAB formado por L64 + MgSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O utilizando como extrator PAN, DMG e KSCN em função da variação da concentração de HNO <sub>3</sub> no sistema. ....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Porcentagem mássica e preços dos metais adaptada (PARK E FRAY, 2009) .....	24
<b>Tabela 2</b> - Relação de Elemento/substancias com a saúde humana .....	27
<b>Tabela 3</b> - Coeficiente de partição de íons $\text{Na}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$ em SAB formado por PEO 2000 e diferentes eletrólitos. ....	40
<b>Tabela 4</b> - Agentes extratantes solúveis em água utilizados para partição de íons metálicos em SABs. ....	41
<b>Tabela 5</b> - Concentrações dos complexantes empregados na extração de Cu (II), Ag(I) e Ni (II). ....	49
<b>Tabela 6</b> - Condições instrumentais de medidas no FAAS.....	50
<b>Tabela 7</b> - Composição do lixiviado das placas de circuito impresso e os respectivos preços praticados no mercado internacional.....	53
<b>Tabela 8</b> - Fatores de Separação entre o Cobre e os íons concomitantes em SAB utilizando PAN como agente extratante em diversos valores de pH. ....	58
<b>Tabela 9</b> - Fatores de Separação entre níquel e os íons interferentes em SAB utilizando 1N2N como agente extrator em diversos valores de pH. ....	61
<b>Tabela 10</b> - Fatores de Separação entre níquel e os íons interferentes em SAB utilizando dimetilglioxima como agente extrator em diversos valores de pH. ....	63
<b>Tabela 11</b> - Fatores de Separação entre prata e ferro em SAB utilizando ditizona e tiocianato como agentes extratores em diversos valores de pH. ....	66
<b>Tabela 12</b> - Fatores de Separação entre cobre, níquel, prata e ferro em SAB utilizando PAN, DMG e KSCN ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) como agentes extratores em valores de pH 6,0 e 9,0 .....	68

## LISTA DE SIGLAS

CFI - Composição da Fase Inferior  
CFS - Composição da Fase Superior  
CG - Composição global do Sistema  
CLA - Comprimento da Linha de Amarração  
DMG - Dimetilglioxina  
 $D_M$  - Fator de Distribuição do metal de interesse  
 $D_N$  - Fator de Distribuição do interferente  
DZ - Ditzona  
ELL - Extração Líquido-Líquido  
EO - Óxido de etileno  
%E. - Porcentagem de Extração  
FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica de Chama  
FI - Fase Inferior  
FS - Fase Superior  
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada  
LE - Lixo eletrônico  
L64 - Copolímero Tribloco  
 $MgSO_4$  - Sulfato de Magnésio  
1N2N - 1-nitroso-2-naftol  
ONU - Organizações das Nações Unidas  
PAN - 1-(2-Piridil-azo)-2-naftol  
PCI - Placas de Circuito Impresso  
PEO 1500 - Poli(óxido de etileno) 1500 g mol<sup>-1</sup>  
PEO 2000 - Poli(óxido de etileno) 2000 g mol<sup>-1</sup>  
PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente  
PO - Óxido de propileno  
REEE - Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos  
RoHS - Restriction on the use of Hazardous Substances  
SAB - Sistema Aquoso Bifásico  
S - Fator de Separação  
 $S_{m,n}$  - Fator de Separação entre o metal e o interferente  
%S - Eficiência de *stripping*

KSCN - Tiocianato de potássio

WEEE- Waste Electrical and Electronic Equipment

$\gamma$ - Tensão interfacial

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1</b>	<b>Lixo Eletrônico.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Legislação .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Placas de Circuito Impresso .....</b>	<b>21</b>
<b>3.4</b>	<b>Características das Placas de Circuitos Impresso .....</b>	<b>22</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Cobre .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Prata .....</b>	<b>25</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Níquel .....</b>	<b>26</b>
<b>3.5</b>	<b>Efeitos Toxicológicos .....</b>	<b>27</b>
<b>3.6</b>	<b>Processos de Reciclagem das placas de circuitos impresso.....</b>	<b>28</b>
<b>3.6.1</b>	<b>Processos Mecânicos .....</b>	<b>29</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Processo pirometalúrgico .....</b>	<b>31</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Processo eletrometalúrgico .....</b>	<b>32</b>
<b>3.6.4</b>	<b>Processo Hidrometalúrgico .....</b>	<b>32</b>
<b>3.7</b>	<b>Sistema Aquoso Bifásico .....</b>	<b>34</b>
<b>3.7.1</b>	<b>Comportamento de partição de solutos em SABs.....</b>	<b>37</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Histórico e Aplicações do SABs.....</b>	<b>38</b>
<b>3.7.3</b>	<b>Sistema Aquoso Bifásico aplicado na extração de metais.....</b>	<b>39</b>
<b>3.7.4</b>	<b>Extração de íons em SAB na ausência de agentes extratantes .....</b>	<b>40</b>
<b>3.7.5</b>	<b>Extração de íons em SAB na presença de agente extrator solúvel em água.....</b>	<b>41</b>
<b>3.7.6</b>	<b>Extração de íons em SAB na presença de agente extrator ligado ao polímero.....</b>	<b>42</b>
<b>3.7.7</b>	<b>Copolímero.....</b>	<b>43</b>
<b>3.7.8</b>	<b>Extração de íons em SAB a partir de amostras reais .....</b>	<b>46</b>

<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>47</b>
4.1	Instrumentação .....	47
4.2	Reagentes.....	47
4.3	Preparo da amostra .....	48
4.4	Estudo da Influência do pH sobre o processo de extração .....	48
4.5	Estudo da Extração de Cobre.....	48
4.6	Determinações das concentrações dos metais utilizando FAAS.....	49
4.7	Estudo da Extração de Níquel.....	50
4.8	Estudo da Extração de Prata.....	51
4.9	Extração sequencial da amostra real .....	51
4.10	Strippingdo Cu, Ni e Ag em SAB .....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
5.1	Caracterização do lixiviado .....	53
5.2	Estudo da extração/separação de cobre .....	54
5.3	Estudo da extração/separação de níquel .....	59
5.4	Estudo da extração/separação da prata .....	63
5.5	Extração sequencial da amostra real .....	67
5.6	Stripping.....	68
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a evolução tecnológica a cada ano surge no mercado um novo produto eletrônico. As inovações tecnológicas não só ampliam as aplicações e usos desses equipamentos, mas também fazem com que eles se tornem obsoletos muito rapidamente. A acelerada obsolescência desses produtos tem-se destacado como um problema cada vez mais significativo. Tanto em países desenvolvidos quanto nos em desenvolvimento, o descarte destes materiais representa o tipo de resíduo sólido que mais cresce no mundo (ARSHADI e MOUSAVI, 2014).

Estes equipamentos têm na sua constituição Placas de Circuito Impresso (PCI), cuja a função essencial é o suporte mecânico dos componentes e a conectividade elétrica dos circuitos. Elas são compostas de polímeros, cerâmicas e metais; sendo que 28-32% do conteúdo é de metal, com 10-20% de cobre, 15% de chumbo, 13% de níquel, e 0,3-0,4% de metais preciosos como prata, ouro e platina. Outros componentes das PCIs são plásticos (19%), vidro e cerâmica (49%), isocianatos, fosgênio, e acrílico e resinas fenólicas (SARVAR *et al.*, 2015).

Os descartes dos equipamentos eletrônicos em muitos casos ocorrem no lixo comum. Metais presentes nas PCI podem contaminar os solos e lençóis freáticos, pois são nocivos ao meio ambiente, animais e à saúde humana. A Lei 12.305/2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos) prevê nos artigos 30 a 36 (Capítulo III, Seção II) a responsabilidade compartilhada de fabricantes, importadores, distribuidores e vendedores na logística reversa destes produtos pós-consumo (BRASIL, 2010). Porém, essa regulamentação ainda não é extensamente aplicada.

Além do aspecto ambiental e legal, recuperar metais preciosos a partir de resíduos de PCI tornou-se algo de interesse econômico, isso porque os metais presentes representam mais de 95% do valor total da placa, além de sua concentração no resíduo ser de até 10 vezes maiores que nos minérios (CALDAS, 2015).

Os processos para reciclagem de uma PCI podem ser mecânicos (cominuição, classificação e separação) e/ou químicos (pirometalurgia, hidrometalurgia, eletrometalurgia e biometalurgia) (JUNIOR HENRIQUE *et al.*, 2013; BIRLOAGA *et al.*, 2014; BIRLOAGA e VEGLIÒ, 2016).

Em relação aos processos mecânicos, a cominuição é baseada na redução do tamanho das partículas, ou seja, moagem com o uso de martelos, facas ou bolas. É uma etapa de pré-tratamento determinante, pois os tamanhos das partículas podem influenciar as etapas



posteriores. Após a moagem realiza-se o processo de classificação e separação que podem ser gravimétricos, baseados na diferença de densidade, eletrostático no qual a propriedade é condutividade elétrica e magnético que se baseia no grau de atração exercido por campo magnético.

Os processos químicos permitem um refinamento do processo, por isso são extensamente utilizados. A Eletrometalurgia é o processo de refino de metais através da eletrólise. O princípio envolve as reações de oxirredução, não espontâneas, em que o metal presente em um material se dissolve sob a forma de íons metálicos e é eletrodepositado no cátodo na forma pura (VEIT *et al.*, 2006)

A biometalurgia utiliza as interações entre os microorganismos e minerais para recuperar metais valiosos, principalmente ouro, cobre e cobalto. Sua principal utilização tem sido a biolixiviação de sulfetos metálicos. O processo biometalúrgico possui como principais vantagens ser simples, barato e fácil de operar, e como desvantagens o tempo requerido para a biolixiviação e a necessidade do metal estar em uma forma que fique exposto para o possível ataque microbiano (NIE *et al.*, 2015)

A pirometalurgia é um método que utiliza altas temperaturas, produzindo metais puros, ligas e compostos intermediários; baseado na volatilidade das espécies. As desvantagens desse método são alto consumo de energia e a emissão de compostos tóxicos liberados pela queima de polímeros clorados (PARK e FRAY, 2009).

O processo hidrometalúrgico se caracteriza pela obtenção de metais com alta pureza. As técnicas empregadas na hidrometalurgia, em etapas sequenciais, são: lixiviação, separação da espécie metálica de interesse (extração por solventes (extração líquido-líquido), principalmente) e eletrólise. As técnicas hidrometalúrgicas são utilizadas não somente para o processamento de minérios/concentrados minerais, mas também no tratamento de efluentes e resíduos industriais (BIRLOAGA *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2015). Este método possui diversas vantagens: separação eficiente dos principais componentes da sucata, redução dos custos do processo (baixo consumo de energia e reciclagem de reagentes químicos) e pode ser aplicada a amostras complexas e com baixo teor de metal ( LEMOS *et al.*, 2013)

A etapa mais crítica da rota hidrometalúrgica é a extração líquido-líquido. Esta técnica é usada para separação, purificação ou concentração de determinado constituinte de uma fase aquosa através do contato desta com uma fase orgânica. Porém, usa-se solvente orgânico que é nocivo e forma emulsões estáveis o que torna o processo de separação de fases lento. Além disso, o número de variáveis que afetam o comportamento de extração é pequena, dificultando o refinamento do processo (RODRIGUES, *et al.*, 2013).

Uma alternativa promissora para substituir a Extração Líquido-Líquido Tradicional (ELLT), baseada nos princípios da química verde, são os sistemas aquosos bifásicos (SAB). Esses sistemas são constituídos majoritariamente por água, sendo os seus demais componentes formadores podendo ser atóxicos, não inflamáveis e biodegradáveis, o que os torna um sistema de extração ambientalmente seguro. Além disso, seus constituintes são comercialmente acessíveis e de baixo custo (RODRIGUES *et al.*, 2011).

O SAB pode ser formado pela mistura de soluções aquosas de polímero e sal, ocorrendo na sequência a separação de fases espontaneamente. A fase superior (FS) obtida é rica em polímero e pobre em sal e a fase inferior (FI) tem constituição inversa. Ambas as fases são majoritariamente formadas por água (DE LEMOS *et al.*, 2010). A composição global do SAB bem como a composição de cada fase é conhecida através do respectivo diagrama de fases (RODRIGUES *et al.*, 2009; LEMOS *et al.*, 2011). Estes sistemas já foram aplicados com sucesso na separação de biopartículas (ASENJO e ANDREWS, 2012), corantes (MAGESTE *et al.*, 2009), e a outros analitos (NASCIMENTO *et al.*, 2010). Além disso, os SABs se mostraram eficientes na extração/separação de íons metálicos a partir de amostras sintéticas e reais (DE LEMOS, *et al.*, 2012; DE LEMOS *et al.*, 2013; RODRIGUES, *et al.*, 2013).

Nessa perspectiva, este trabalho tem o objetivo de desenvolver uma rota hidrometalúrgica para a extração/separação sequencial de Cobre, Níquel e Prata em sistemas aquosos bifásicos a partir de lixiviados de placas de circuitos impresso. Estes analitos estão presentes em teores elevados nestas sucatas eletrônicas, possuindo alto valor agregado.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Estudar o comportamento de extração/separação de metais com alto valor agregado presentes em Placas de Circuito Impresso utilizando sistemas aquosos bifásicos formados por um copolímero, eletrólito e água.

Estes sistemas estão dentro dos Princípios da Química Verde e se mostram eficientes na partição e extração de analitos estratégicos, como os metais. Os analitos de interesse são extremamente importantes na indústria de alta tecnologia e estão presentes em teores elevados nessas sucatas eletrônicas.

### **2.2 Objetivos específicos**

Estes estudos visam fundamentalmente, o desenvolvimento de uma metodologia de separação/purificação sequencial de Cobre, Níquel e Prata a partir de lixiviados de PCI.

Para se obter as melhores condições de operação destes sistemas, investigara influência das seguintes variáveis sobre a extração dos analitos:

- pH do meio;
- diferentes agentes complexantes (extratores) ((1-(2Piridil-azo)-2-naftol (PAN), 1-nitroso-2-naftol (1N2N), Tiocianato de potássio (KSCN), Ditizona, Dimetilglioxina)

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Lixo Eletrônico

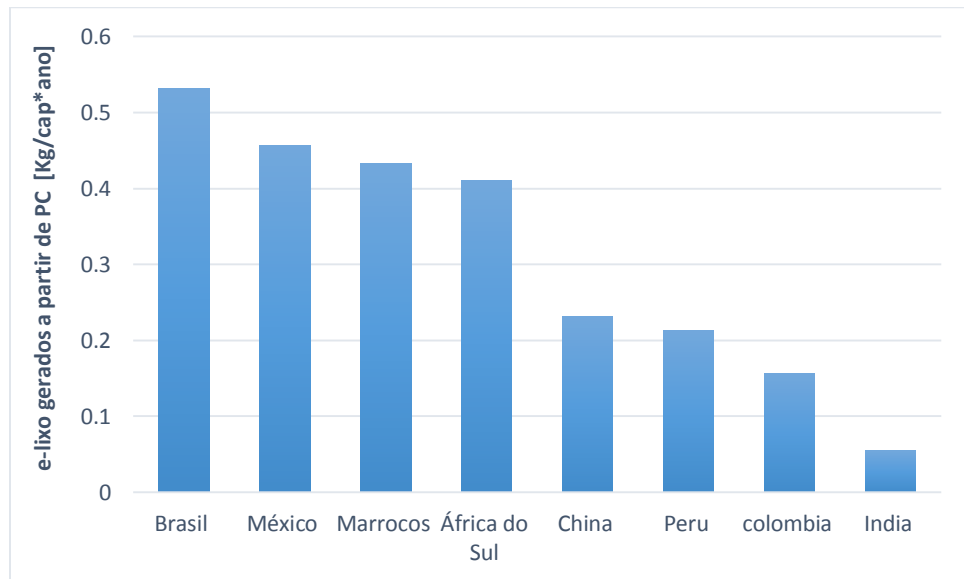
Desde a Revolução Industrial, a humanidade passou a produzir produtos industrializados em larga escala, tendo estabelecido o desenvolvimento das forças produtivas, onde o avanço tecnológico possibilitou a evolução expansiva dos setores eletrônicos, gerando assim uma explosão assustadora no mercado eletroeletrônico (FERREIRA e FERREIRA, 2008).

A realidade atual mostra uma crescente aceleração na produção e no consumo de produtos eletrônicos. Com o incentivo do *marketing*, os novos e periódicos lançamentos com alguma inovação incremental tornam o equipamento anterior prematuramente obsoleto, acelerando o seu descarte. Por consequência é acarretado um crescimento exponencial desse tipo de resíduo eletrônico, que, ao ser enviado para os aterros industriais, superlota estes locais e oferece riscos ao meio ambiente. A vida útil de muitos produtos eletrônicos está substancialmente reduzida devido aos avanços tecnológicos, questões de marketing e de compatibilidade. Por exemplo, a média de vida útil um novo computador diminuiu de 4,5 anos em 1992 para uma estimativa de 2 anos em 2005 a sua durabilidade tecnológica. (YAZICI e DEVECI, 2013).

O termo lixo eletrônico (LE) que vem do inglês *e-waste*, é composto por resíduos de peças e equipamentos eletrônicos obsoletos provenientes de descarte de vários eletrônicos tais como; TVs, celulares, computadores, *tablets*, geladeiras, microondas, impressoras, receptores de antena, roteadores, relógios e outros equipamentos. Provocam sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana por serem compostos por metais pesados, polímeros e substâncias tóxicas.

Os impactos socioambientais associados ao rápido crescimento desses resíduos, têm sido mundialmente reconhecidos como um risco emergente para o meio ambiente e a saúde pública devido aos crescentes volumes de sucatas geradas e as substâncias tóxicas presentes em sua composição (ROCHA *et al.*, 2013).

De acordo com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), o Brasil é o país que mais produz lixo eletrônico, por habitante, entre os países em desenvolvimento, chamados de emergentes (Figura 1). Outro agravante foi que a ONU ainda apontou que o Brasil não possui uma macro estratégia para lidar com o problema, dependendo apenas de projetos isolados em nível privado e estatal (SCHLUEP *et al.*, 2009).

**Figura 1** -Quantidades de e-lixo gerados a partir de PCs em kg / cap ano

Fonte: (SCHLUEP *et al.*, 2009)

Globalmente, a quantidade de e-lixo em 2005 foi de mais de 20 milhões de toneladas e tem aumentado a uma taxa de 5-7% ao ano, que é o triplo do que a de outros resíduos. Na China, a previsão é de que os resíduos de computadores vão quadruplicarem em 2020, enquanto os resíduos de telefones móveis vão aumentar sete vezes. A quantidade de e-lixo da China provavelmente irá exceder os EUA em 2020 (CAO *et al.*, 2016).

De forma geral, os equipamentos eletrônicos são compostos por vários módulos básicos que geralmente constituem-se de placas e circuitos impressos, cabos, plásticos anti-chama, comutadores e disjuntores de mercúrio, equipamentos de visualização, como telas de CRT (*Cathodic Ray Tube*) e de LCD (*Liquid Cristal Display*) e de LED (*Light Emitting Diode*), pilhas, baterias, meios de armazenamentos de dados, dispositivos luminosos, condensadores, resistências, relés, sensores e conectores (CUCCHIELLA *et al.*, 2015; ZHANG e XU, 2016).

A grande quantidade de lixo eletrônico dá origem a um problema ambiental grave. A maioria dos e-lixo contém substâncias tóxicas e nocivas, como chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo hexavalente (Cr (VI)), cloreto de polivinila (PVC) e retardadores de chama bromados (BFRs), o que causará danos para a atmosfera, solo e água, e também para a saúde humana (KIDDEE *et al.*, 2013; CAO *et al.*, 2016; ZHANG e XU, 2016).

### 3.2 Legislação

As principais leis e normas que regulamentam a questão do lixo eletrônico (LE) no mundo são: a convenção da Basileia; as diretivas WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*) e RoHS (*Restriction on the use of Hazardous Substances*) em vigor na União Européia; a China RoHS (que é uma cópia da RoHS Européia) em vigor na China e a *Home Appliance Recycling Law*, em vigor no Japão (KASPER, 2011).

A Convenção de Basileia, adotada em 22 de março de 1989 e com entrada em vigor em 05 de maio de 1992, que trata do controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito, prevê que estes tipos de lixo devem ser eliminados no país em que foi originado. Como ela enquadra os resíduos de sucatas eletrônicas como produtos perigosos, a exportação destes resíduos somente é permitida em condições especiais (KASPER, 2011).

Visando reduzir o impacto ambiental gerado pelas sucatas eletrônicas, foram criadas pela União Européia a Diretiva WEEE e a Diretiva RoHS, com aplicação nos 25 países membros. A Diretiva WEEE atribui aos fabricantes a responsabilidade pelo recolhimento, reciclagem e/ou eliminação dos LEs. Já a diretiva RoHS, que entrou em vigor em julho de 2006, prevê a restrição ao uso de seis substâncias perigosas na fabricação de produtos, entre eles os equipamentos eletro-eletrônicos. Estas substâncias são o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr VI), bifenilopolibromados (PBB) e éteres difenilopolibromados (PBDE) (KASPER, 2011; YAMANE, L.H., 2012; CANAL MARQUES *et al.*, 2013; YAZICI e DEVECI, 2013; BIDINI *et al.*, 2015).

Nos Estados Unidos, segundo a EPA (*Environmental Protection Agency*), ainda não existe uma lei de abrangência nacional no que se refere aos LEs, no entanto, atualmente 20 estados americanos já contam com leis próprias sobre este tipo de resíduo (KASPER, 2011).

A *Home Appliance Recycling Law*, em vigor no Japão, tem como princípios a substituição de substâncias tóxicas, o incentivo a reciclagem e a proibição de depósitos inadequados. Por esta lei, o consumidor paga uma taxa para reciclar o produto, o governo é responsável pelo sistema de coleta e logística reversa e o produtor é responsável pela reciclagem e reutilização adequada dos componentes tóxicos, ou seja, as responsabilidades são divididas. No entanto, a *Home Appliance Recycling Law* abrange apenas condicionadores de ar, TVs (com CRT), geladeiras, freezers e máquinas de lavar roupas (KASPER, 2011; YAMANE, L. H., 2012).

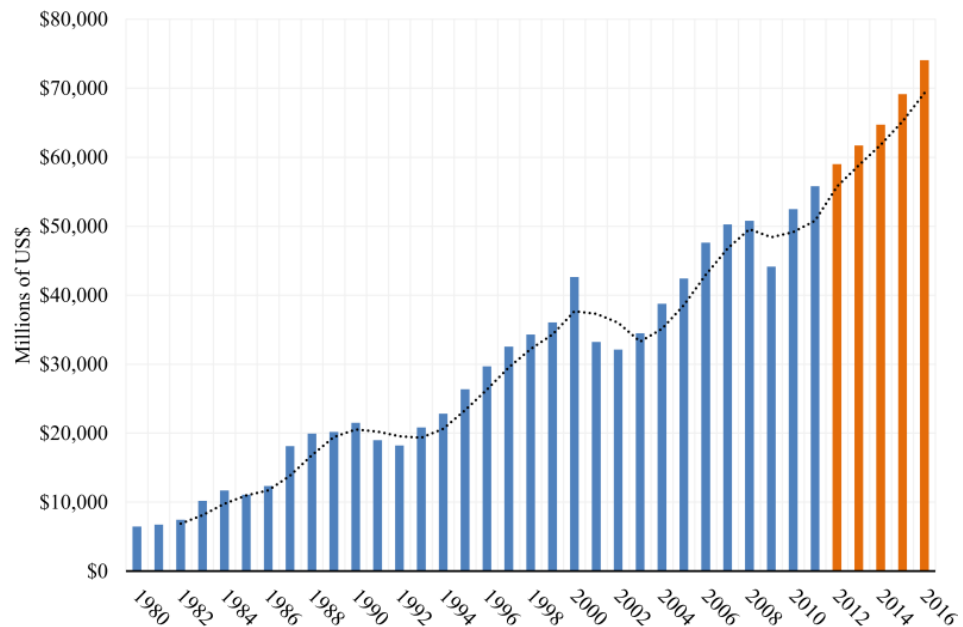
No Brasil, sancionada em agosto de 2010 a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) obriga os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos eletroeletrônicos e seus componentes a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor (BRASIL, 2010). Antes disso, em julho de 2009, já havia sido sancionada no Estado de São Paulo a Lei 13.576/2009 que institui normas e procedimentos para a reciclagem, gerenciamento e destinação final de LEs e, responsabiliza as empresas que fabricam, importam ou comercializam produtos eletroeletrônicos pelo seu destino final (SÃO PAULO, 2009 )

O Rio Grande do Sul possui o decreto nº 38.356 de 01/04/1998 o qual dispõe sobre a gestão de resíduos sólidos e a lei nº 11.187 de 07/07/1998 que veta o descarte de artefatos que contenham metais tóxicos em lixo doméstico ou comercial no estado do Rio Grande do Sul (RIO GRANDE DO SUL, 1998 ).

### **3.3 Placas de Circuito Impresso**

Placas de circuito impresso (PCI) são amplamente utilizados na maioria dos equipamentos elétricos e eletrônicos e as rápidas melhorias no poder de processamento de dados tem encurtado sua vida média. (SHAH *et al.*, 2015; ESTRADA-RUIZ *et al.*, 2016; JIAN-GUANG *et al.*, 2016; NETO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016). As PCI são responsáveis por aproximadamente 30% da sucata eletrônica total gerada (SARVAR *et al.*, 2015).

Com o desenvolvimento da indústria de eletrônicos a demanda de PCI cresce largamente como mostrado na Figura 2. Essa tendência caracteriza um aumento acentuado na produção de PCI o que consequentemente levará a uma enorme geração de resíduos (GHOSH *et al.*, 2015). Atualmente, resíduos de PCI são responsáveis por 3% do total de lixo eletrônico gerado globalmente. Só na China, considerando o total de LEs que é gerado e importado, mais de 500.000 toneladas de resíduos de PCIs deveriam ser tratados em um único ano (GHOSH *et al.*, 2015)

**Figura 2** - Tendências na produção global de PCI e previsão (2012 e 2016) em milhões de US\$

Fonte: (GHOSH *et al.*, 2015)

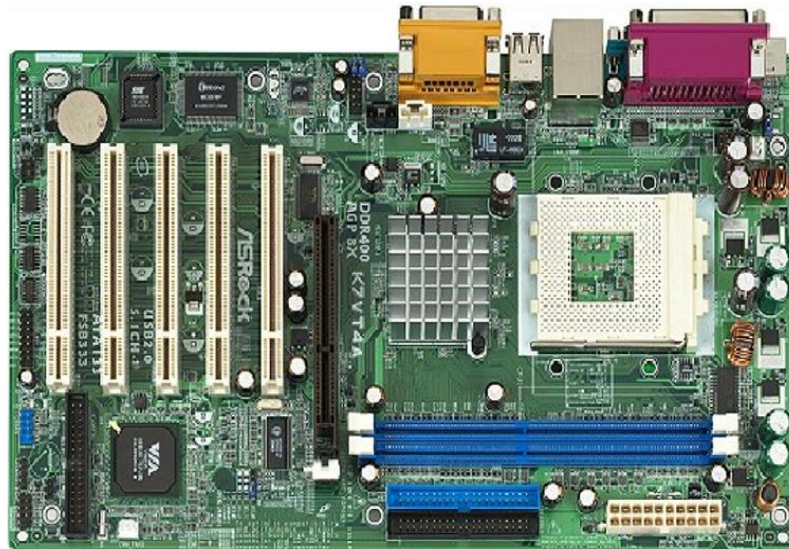
### 3.4 Características das Placas de Circuitos Impresso

As primeiras patentes referentes PCI datam de 1936, pelo engenheiro austríaco Paul Eisler que patenteou um método de depositar cobre sobre uma superfície isolante. No entanto, a primeira utilização mais ampla se deu apenas em 1943, quando começaram a ser empregados em equipamentos de rádio de uso militar, onde se havia necessidade do funcionamento do circuito em situações extremas e adversas.

As PCIs consistem num substrato isolante, habitualmente feito num material compósito de matriz polimérica reforçada com fibra de vidro, sobre o qual é efetuado um circuito elétrico utilizando cobre ou outro metal (ABRANTES, 2009). Sobre o substrato são montados os componentes microeletrônicos, tais como chips semicondutores e capacitores que promovem as ligações entre os terminais elétricos dos componentes internos conforme a Figura 3 (HADI *et al.*, 2015; SHAH *et al.*, 2015).



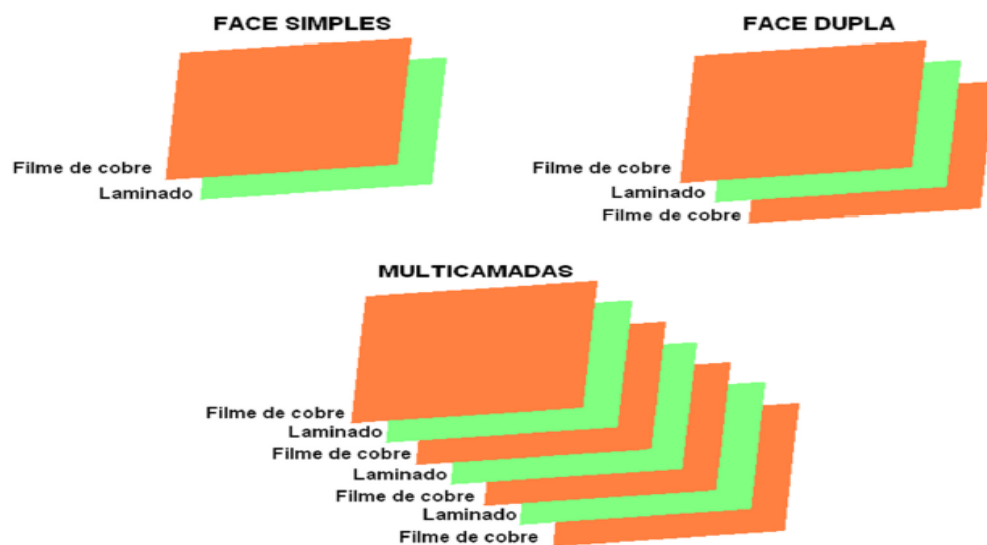
**Figura 3** - Placa de Circuito impresso com componentes microeletrônicos



Fonte: (LU e XU, 2016)

Ao longo dos anos, as placas foram adquirindo diferentes formas. Atualmente, existem três tipos de placas: placas cujos componentes estão apenas ligados a uma das superfícies da placa; placas com ligações nas duas superfícies (*double-sided*) e, por último as placas com multicamadas que consistem na sobreposição de diversas camadas condutoras, conforme ilustração na Figura 4. Estas modificações devem-se ao fato que a velocidade de transmissão de dados deve ser aumentada e também ao maior número de componentes ligados à ela (ABRANTES, 2009; MORAES, 2011)

**Figura 4** - Esquema de classificação das placas de circuito impresso



Fonte: (MORAES, 2011)

As PCI são compostas de polímeros, cerâmicas e metais, sendo que 28-30% do conteúdo é de metal conforme tabela 1. Outros componentes da PCI são plásticos (19%), vidro e cerâmica (49%), isocianatos, foscênio, acrílico e resinas fenólicas (CHOUBEY *et al.*, 2015; SARVAR *et al.*, 2015)

**Tabela 1** - Porcentagem mássica e preços dos metais adaptada (PARK E FRAY, 2009)

<b>Componente</b>	<b>Teor (%)</b>	<b>Valor (US\$/ton)</b>
Cobre	16,0	4,920.00
Estanho	3,0	17,970.00
Níquel	1,0	10,300.00
Alumínio	5,0	1,653.00
Ferro	5,0	52,73
Zinco	1,0	2,143.00
<b>Metais Preciosos</b>	<b>Teor (%)</b>	<b>Valor (US\$/oztroy*)</b>
Ouro	0,025	1,318.05*
Paládio	0,010	687,77*
Prata	0,100	19,55*

Fonte: (PARK e FRAY, 2009; VATS e SINGH, 2015)

Valores dos metais são baseados em junho 2016 London Metal Exchange (LME) níveis

\*Em dólares por onça troy (oz troy), uma oz troy equivale cerca de 31,10 gramas

Apesar da heterogeneidade apresentada pelas PCIs, sua fração metálica é cerca de 30%, sendo os metais com alto valor agregado como Au, Pd, Cu, Ag e Ni é o que impulsiona o mercado da reciclagem destas matrizes. Nas PCIs utilizadas neste trabalho não foi encontrado Au e Pd, por isso nosso estudo foi focado em Cu, Ni e Ag.

### 3.4.1 Cobre

O cobre é um metal de cor vermelho pálido, macio, maleável e dúctil e possui propriedades mecânicas que o tornam resistente à deformação e ruptura. Depois da prata é o metal que possui melhor condutividade térmica e elétrica. Possui ponto de fusão em 1085 °C e densidade de 8,94 g/cm<sup>3</sup>(SILVAS, 2014).

Na natureza, o cobre é encontrado principalmente nos minerais calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), covellita ( $\text{CuS}$ ) e a enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). Entre os minerais secundários, incluem-se os oxidados cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), e a tenorita ( $\text{CuO}$ ); os carbonatados malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), e a azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e os silicatados crisocola ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (RODRIGUES *et al.*, 2012).

Atualmente é o metal mais utilizado em equipamentos e sistemas elétricos, tais como geradores, transformadores, fios, cabos condutores, conectores de aterramento, entre outros. Sua vasta utilização deve-se às suas propriedades. O cobre metálico é excelente condutor elétrico e térmico, flexível, relativamente barato e muito resistente à corrosão.

Os principais produtores do mundo são Estados Unidos, Peru, China, Austrália, Indonésia e Chile, sendo este último o detentor da maior reserva desse metal. A produção mundial de concentrado de cobre, em metal contido, alcançou no ano de 2014 uma quantidade de 18,71 milhões de toneladas, registrando um acréscimo de 2,5 % em relação a 2013. Quanto ao metal, em 2014 a produção mundial de cobre refinado (primário e secundário) atingiu 22,48 milhões de toneladas, apresentando um crescimento de 6,8 % frente ao ano de 2013. A China (32,5 %), o Chile (13,0%), o Japão (6,8%) e os EUA (5,0%) foram os principais produtores do metal. A produção brasileira de cobre primário e secundário registrou em 2014 uma quantidade de 236.685 t, correspondendo a 1 % da produção mundial de refinado (BRASIL., 2015).

### 3.4.2 Prata

A prata é um metal branco, maleável e dúctil que apresenta elevado peso específico 10,5 g/mL. Funde-se a 962 °C e é insolúvel em ácido clorídrico e ácidos sulfúrico e nítrico diluídos. É o metal de maior condutibilidade elétrica e calorífica. Por isso, é utilizado na fabricação de dispositivos condutores, no entanto, a indústria dá preferência ao cobre, por ser mais atrativo do ponto de vista econômico (SILVAS, 2014).

Uma aplicação comum da prata é em emulsões fotográficas onde se usa cloreto e brometo de prata. Devido ao surgimento da máquina fotográfica digital a demanda por prata pela indústria fotográfica vem diminuindo drasticamente nos últimos anos. O metal é ainda utilizado na produção de energia (como no caso das baterias secas), na fabricação de espelhos, em amálgama dentário (liga contendo 70% de Ag, 18% de Sn, 10% de Cu e 2% de Hg), em fármacos e na purificação da água. A prata é dentre os metais o melhor condutor de corrente

elétrica e por isso, é uma escolha natural para diversos componentes eletrônicos, desde telefones, computadores, placas de circuito impresso para interruptores e telas de TV.

Apenas uma pequena quantidade de prata é encontrada em estado na natureza. Ela ocorre, principalmente, sob a forma do mineral argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) e também como charginita ( $\text{AgCl}$ ), polibasita( $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ ), pirargita ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) e proustita ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) (BRASIL., 2015).

As reservas mundiais de prata lavráveis atingiram em 2014 um total de 530.000 t de metal contido, representando um acréscimo de 1,9 % frente ao ano de 2013. As reservas brasileiras de minério contendo prata lavráveis somaram 3.865 t de metal contido, alcançando patamar mundial de 0,7%, distribuídas principalmente entre os estados do Pará, que representou a quase totalidade dessas reservas, seguido de Goiás, Minas Gerais e Bahia. A produção mundial de minério/concentrado de prata, como substância principal ou subproduto de metais básicos como de ouro (minérios de Au que contém prata, ex. silvanita ( $\text{Au,AgTe}$ ), atingiu em 2014 um total de 27.293 t, quantidade 5 % superior ao apresentado no ano anterior. As principais produtoras mundiais foram os grupos a KGHM Polska (Polônia), a FresnilloPlc. (México), a Goldcorp (Canadá), a GlencoreXstrata (Suíça) e a BHP Billiton Plc (Australia) (BRASIL., 2015).

### 3.4.3 Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, duro, dútil, maleável e tenaz. Possui ponto de fusão  $1455^\circ\text{C}$  e é duas vezes mais abundante que o cobre na crosta terrestre. Os minérios de níquel explorados pela indústria são a garnierita (silicato hidratado de magnésio e níquel) e as piritas niquelíferas ou pirrotitas (SILVAS, 2014).

O metal apresenta diversas qualidades como grande resistência à oxidação, corrosão e à temperatura elevada. Por esses atributos o níquel é utilizado no setor industrial, em material militar, em moedas, em transporte/aeronaves, em aplicações voltadas para a construção civil. Seu emprego com outros metais é relevante na fabricação de aço inoxidável e ligas não ferrosas resistentes ao impacto e à corrosão. É também empregado na produção de outras ligas metálicas para o fabrico de ímãs (metal Alnico). A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel (BRASIL., 2015).

As reservas mundiais de níquel em 2014 tiveram um crescimento de 11,1% em relação ao ano anterior. A maior elevação das reservas foi observada nas Filipinas (181,8%), seguida da Rússia (29,5%) e Brasil (19,7%). Apesar de ter sido observada uma redução na

produção mundial de níquel de 4,8% em relação a 2013, verifica – se um significativo aumento na produção nacional (59,4%), justificado pela contínua melhoria da estabilidade operacional das empresas produtoras nos estados de Goiás e Pará. O Brasil ocupa a 6ª posição no ranking internacional de oferta do metal. (BRASIL., 2015).

### 3.5 Efeitos Toxicológicos

Alguns elementos químicos anteriormente referidos possuem uma toxicidade elevada. A União Europeia prevê na sua diretiva 2002/95/EC, a denominada diretiva RoHS, uma restrição à fabricação de materiais que contenham: chumbo, o mercúrio, o cádmio e crômio hexavalente, no sentido de minimizar o impacto na saúde das populações e no ambiente. Existem ainda, na indústria recicladora placas com estes elementos químicos, em quantidades acima do permitido, tendo em conta o fato de a diretiva ser relativamente recente (ABRANTES, 2009). Esses metais pesados tóxicos estão significativamente presentes nasPCIs(GHOSH *et al.*, 2015).

O lixo eletrônico pode prejudicar a saúde humana de duas formas, através da cadeia alimentar, onde há contaminação das águas e dos solos devido ao descarte irregular e a consequente lixiviação para o solo e águas e pela exposição, daqueles que trabalham com processo informais de reciclagem (MEDEIROS, 2015). A tabela 2 mostra os danos causados na saúde humana por metais e algumas substancias.

**Tabela 2 -** Relação de Elemento/substancias com a saúde humana

<b>Elemento/Substancias</b>	<b>Principais danos à saúde humana</b>
<b>Alumínio</b>	Relacionado ao mal de Alzheimer com contaminação crônica
<b>Cádmio</b>	Carcinogênico para seres humanos. Danos aos pulmões, doenças renais e irritação no aparelho digestivo.
<b>Chumbo</b>	O mais tóxico. Acumula-se nos ossos, cabelos, unhas, cérebro, fígado e rins. Causa dores de cabeça, anemia, atinge sistema nervoso central, sistema renal, alterações gastrintestinais, neuromusculares e hematológicas, podendo levar à morte

<b>Cobre</b>	Irritação das vias áreas, dos olhos e dor de cabeça, Lesão ao fígado
<b>Mercúrio</b>	Causa danos cerebrais, acumulando-se no cérebro, fígado e rins. Acumula-se facilmente em organismos vivos especialmente nos peixes.
<b>Cromo (VI)</b>	Altamente tóxico, passando facilmente através da membrana celular; mesmo em pequenas concentrações causa fortes reações alérgicas (p.ex. bronquite asmática); pode causar danos no DNA.
<b>Níquel</b>	Provoca mutação genética, câncer.
<b>PCB – Bifenilaspolicloradas</b>	Os efeitos na saúde incluem problemas de pele nos adultos e mudanças neuro comportamentais e imunológicas em crianças. Conhecidos por causarem câncer em animais.
<b>Retardantes de chama bromados</b>	São desreguladores endócrinos. Seus efeitos sobre os hormônios da tireóide foram demonstrados na literatura, entretanto efeitos sobre outros sistemas hormonais são desconhecidos.
<b>Dioxinas e Furanos</b>	São persistentes e bio acumulativos no ambiente. Alteram o metabolismo dos hormônios por meio de modificação das enzimas. Causam reações biológicas e fisiológicas: atrofia do timo e supressão da produção de anticorpos.

---

Fontes: (ABRANTES, 2009; GERBASE e OLIVEIRA, 2012; NAIA, 2014; GHOSH *et al.*, 2015)

### 3.6 Processos de Reciclagem das placas de circuitos impresso

O processo de tratamento das placas de circuito impresso se torna difícil devido à heterogeneidade da composição destas exigindo, portanto, várias etapas de tratamento. A complexidade aumenta ainda mais por seus constituintes apresentarem alto risco ao meio

ambiente (KASPER, 2011; DE OLIVEIRA, 2012; BEHNAMFARD *et al.*, 2013; YAZICI e DEVECI, 2013; CALGARO *et al.*, 2015; MEDEIROS, 2015).

Essa diversidade de materiais presentes nas PCIs torna o processo de reciclagem muito difícil. Por outro lado, a presença de metais preciosos ou de elevado valor econômico como cobre, prata e ouro, entre outros, torna as PCIs uma matéria-prima interessante para reciclagem.

O teor de metais preciosos contidos nas PCIs descartadas pode ser até 10 vezes maior que os teores nos minerais ricos nesses elementos. Assim as PCI foram chamadas de "recursos minerais urbanos". Como as reservas economicamente exploráveis de Au, Ag e Cu se esgotam rapidamente, é cada vez mais atraente recuperar estes metais a partir de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) (WANG e GAUSTAD, 2012; CALGARO *et al.*, 2015).

Os principais processos utilizados para reciclagem das PCIs são: mecânico, pirometalúrgico, hidrometalúrgico, bio-hidrometalúrgico e eletrometalúrgico, ou a combinação de várias técnicas (BIRLOAGA *et al.*, 2013; CALGARO *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2015).

### **3.6.1 Processos Mecânicos**

Os processos mecânicos podem também ser compreendidos como uma espécie de pré-tratamento visando a separação de metais, materiais poliméricos e cerâmicos para depois serem encaminhados para os processos metalúrgicos para uma separação mais refinada. Várias etapas fazem parte dos processos mecânicos de reciclagem, porém, as mais comumente usadas para PCIs são: desmantelamento, cominuição, classificação granulométrica, separação gravimétrica, separação magnética e separação eletrostática (YAMANE, L. H., 2012; BIRLOAGA *et al.*, 2013; MEDEIROS, 2015).

O desmantelamento se caracteriza pela desmontagem manual dos componentes eletrônicos acoplados à placa de circuito impresso, restando somente o substrato. Os principais componentes são: processador, memória RAM, bateria, chipset, conectores e capacitores (MEDEIROS, 2015).

O Processo de cominuição é também conhecido como redução de tamanho ou moagem, que consiste em uma força bruta fragmentando o REEE pelo movimento de “martelos”, “bolhas” ou “facas”, dentro de um compartimento fechado. O mecanismo utilizado pode ser a pressão, impacto, abrasão ou corte. Os equipamentos que são geralmente

utilizados são: moinho de martelos, moinho de cortes e fragilização criogênica (congelamento a temperaturas muito baixas com nitrogênio líquido, aumentando a eficiência do moinho) (MEDEIROS, 2015).

Cada tipo de moinho apresenta um mecanismo de fratura, o que influencia na liberação dos materiais e no desgaste do equipamento. O processo de desgaste pode contaminar o material de estudo incorporando componentes não pertencentes a amostra original. Esses componentes contaminantes são na verdade o material desgastado do equipamento (MEDEIROS, 2015).

A separação granulométrica é feita através de peneiras que são superficialmente furadas ou vazadas sobre a qual se dá o movimento da partícula. As partículas menores tendem a passar pelas perfurações, enquanto as maiores são retidas (MORAES, 2011).

Para resíduos eletro-eletrônicos a classificação granulométrica é realizada em peneiras vibratórias horizontais para permitir a separação por tamanho de partícula e facilitar a etapa de caracterização dos materiais através de análises químicas possibilitando a identificação das frações que concentram metais, cerâmicos e polímeros (MORAES, 2011).

A separação gravimétrica se baseia na diferença de densidade entre os diversos tipos de materiais constituintes de um produto analisado. Inicialmente o processo de separação gravimétrica era utilizado somente na separação de minérios, porém, atualmente se adapta a várias áreas, incluindo a separação de materiais na reciclagem de PCIs (DE OLIVEIRA, 2012).

Na separação por meios densos (“sink-float”), o material é imerso em um fluido cuja densidade se encontra entre a densidade das partículas que se pretendem separar. Assim, as partículas cuja densidade é inferior à densidade do meio flutuam, e as partículas com densidade superior à do meio afundam (DE OLIVEIRA, 2012).

A separação magnética permite separar os materiais baseando-se nas suas propriedades magnéticas, uma vez que estes apresentam comportamentos diferentes quando sujeitos a um campo magnético. Assim, denominam-se diamagnéticos os materiais que não possuindo magnetização (a campo nulo), apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado (ex: zinco, cádmio, cobre, prata, estanho), sendo por isso repelidos pelo campo magnético. São paramagnéticos os materiais que não possuindo magnetização, apresentam magnetização no mesmo sentido do campo aplicado (ex: alumínio, cálcio, platina, titânio), sendo fracamente atraídos pelo campo magnético. Existem ainda substâncias que apresentam uma magnetização própria permanente, sendo denominados de materiais ferromagnéticos (ferro, cobalto e níquel) (DE OLIVEIRA, 2012; MEDEIROS, 2015).



A técnica de separação magnética pode ser empregada tanto a via seco como via úmida. Para minerais de uma granulometria mais grosseira, utiliza-se, normalmente, o método a seco, enquanto que para minerais de granulometria mais finas, a separação úmida (MEDEIROS, 2015).

A separação eletrostática é baseada na separação de partículas que, quando expostas a um campo elétrico, ficam carregadas ou polarizadas de diferentes maneiras conforme a sua constituição: partículas não condutoras (p.ex., plásticos) ficam facilmente carregadas e são atraídas pela banda/tambor do separador, enquanto que as condutoras (p.ex., metais) não carregam, ficando livres. Nestes processos há sempre partículas que apresentam comportamentos intermediários, por terem misturas de materiais ou por deficiências ou oscilações do processo (carga ineficiente, campo não uniforme, velocidade de alimentação desaproprada) (DE OLIVEIRA, 2012).

### **3.6.2 Processo pirometalúrgico**

É um processo metalúrgico que utiliza altas temperaturas, podendo produzir metais puros, ligas ou compostos intermediários. Requer elevado consumo de energia para atingir as temperaturas adequadas para cada etapa do processo. A energia necessária ao processo é geralmente fornecida por combustíveis fósseis, por reações exotérmicas que ocorrem nas diferentes etapas, ou por aquecimento elétrico.

Este processo é constituído por várias etapas que vão desde a secagem da matéria prima até o refino do produto final. A etapa da transformação química a ser utilizada vai depender do material de partida. As etapas mais conhecidas são: calcinação (decomposição pelo calor na presença de oxigênio), ustulação (calcinação aplicada a sulfetos) e pirólise (decomposição pela ação do calor em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio) (KASPER, 2011; NAIA, 2014; MEDEIROS, 2015). O mecanismo consiste em promover a concentração de uma fase metálica e uma fase contendo escória. Na fase metálica os metais estarão em maior concentração, pois os materiais cerâmicos ficam concentrados na escória e os polímeros são degradados termicamente através da quebra de ligações químicas das cadeias orgânicas através do calor (MORAES, 2011; BIRLOAGA *et al.*, 2013).

Os processos pirometalúrgicos são os mais utilizados pelas indústrias de reciclagem para a recuperação de metais preciosos, devido principalmente a algumas vantagens apresentadas como: aceitar qualquer tipo de sucata eletrônica, não requerer um pré-tratamento e possui poucas etapas (MURCIA SANTANILLA, 2012; GHOSH *et al.*, 2015).

Uma das desvantagens é o alto consumo energético, o que implica também em altos custos. Outra problemática desse método é a emissão de dioxinas, furanos e metais voláteis nas emissões gasosas provocadas pela degradação da fase polimérica (retardadores de chama). Essas substâncias são tóxicas e o cuidado e o tratamento dessas emissões de gases são importantes e levados em consideração para a implementação do processo (MORAES, 2011; PETTER, 2012).

### **3.6.3 Processo eletrometalúrgico**

O processo eletrometalúrgico para a remoção de metais de resíduos eletrônicos são passos de refinamento para a recuperação do metal puro. Processos eletroquímicos são usualmente efetuados em eletrólitos aquosos ou sais fundidos (KASPER, 2011; MEDEIROS, 2015).

A eletro-obtenção é uma técnica caracterizada por uma reação eletroquímica envolvendo a transferência de cargas entre dois eletrodos imersos (cátodos e ânodos) em uma solução condutora ou eletrólito onde o metal a ser recuperado deve estar. Os íons metálicos da solução eletrolítica são depositados sobre o cátodo (eletrodo de polo negativo) (MURCIA SANTANILLA, 2012).

### **3.6.4 Processo Hidrometalúrgico**

O processo hidrometalúrgico tem como objetivo a dissolução de metais através de um ataque ácido ou básico. A fase líquida, solução ácida ou básica, é usada para dissolver algum componente da fase sólida ocorrendo, portanto, reações de transferência entre as fases. Este processo é conhecido como lixiviação (KASPER, 2011; YAMANE, L. H., 2012; NAIA, 2014).

As soluções são então submetidas a procedimentos de separação e purificação, como precipitação, a extração por solvente ou líquido-líquido, adsorção e de troca iônica para isolar e concentrar os metais de interesse. Posteriormente, as soluções são tratadas pelo processo eletrolítico, e a obtenção do metal sólido com alta pureza (CUI e ZHANG, 2008; KASPER, 2011; YAMANE, L. H., 2012; NAIA, 2014).

Os processamentos hidrometalúrgicos aplicados às sucatas eletrônicas são considerados vantajosos em relação aos processos pirometalúrgicos por apresentarem menor

impacto ambiental com relação aos riscos de poluição atmosférica, maior facilidade de separação dos principais componentes alvos e menores custos tanto pelo baixo consumo de energia quanto pela reciclagem dos reagentes químicos (YAZICI e DEVECI, 2013; NAIA, 2014).

A lixiviação consiste na dissolução seletiva de minérios ou materiais (PCI) contendo os metais de interesse, no qual são colocados em solução mediante o contato do sólido com uma solução aquosa. Esta solução pode conter ácidos, bases ou agentes complexantes, em condições variadas de temperatura e pressão (MURCIA SANTANILLA, 2012).

A escolha do agente lixivante deve ser feita de acordo com alguns critérios, sejam eles econômicos (custo de investimento, disponibilidade e outros custos associados), de aplicabilidade processual (limitações, reciclabilidade, aplicabilidade em grande escala) e de toxicidade (em termos de manuseamento e de impactos ambientais)

Os agentes lixivantes mais comuns usados na recuperação de metais incluem cianeto, água-régia, tiouréia, haleto, cloreto férrico, isocianato de potássio, tiosulfato e mistura de ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico (BEHNAMFARD *et al.*, 2013; BIRLOAGA *et al.*, 2013; YAZICI e DEVECI, 2013; GUO *et al.*, 2015). Apesar das lixiviações ácida e alcalina serem normalmente as mais utilizadas há, porém, outros estudos de lixiviação envolvendo bactérias (*Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*, *Sulfolobus*, *Acidianus*). Essa técnica, já aplicada ao tratamento de minérios, está se expandindo também ao tratamento de resíduos eletroeletrônicos (MEDEIROS, 2015).

Após a lixiviação, há etapas de separação sólido-líquido, clarificação e purificação do licor (lixiviado). O licor clarificado pode ser tratado pelas técnicas de extração por solventes, adsorção, troca iônica, precipitação e eletrólise ou, então, por uma combinação dessas técnicas, dependendo do sistema (DE MORAIS *et al.*, 2014).

Extração por solventes ou extração líquido-líquido é o processo usado para separação, purificação ou concentração de determinado constituinte de uma fase aquosa através do contato dessa fase com uma fase orgânica, denominada solvente. O solvente é uma fase orgânica constituída de um extrator e um diluente, podendo conter também um modificador (geralmente um álcool de cadeia longa). O processo deve ser reversível, ou seja, a espécie extraída deverá ser posteriormente re-extraída para outra fase aquosa (DE MORAIS *et al.*, 2014).

Na etapa final é realizada a recuperação do metal de interesse. Este metal pode ser recuperado na forma de sal ou hidróxido metálico mediante processos de

precipitação/cristalização, no entanto, também pode ser recuperado na forma metálica, através de reações de redução na fase aquosa, por eletrodeposição.

As técnicas hidrometalúrgicas tem sido destaque na recuperação de metais de alta pureza por ser considerada seletiva e eficiente. No entanto, o processo de extração dos íons metálicos utiliza solventes orgânicos, que geralmente são tóxicos e inflamáveis. Visando uma extração que atenda aos princípios da Química Verde, uma alternativa promissora é a utilização dos Sistemas Aquosos Bifásicos, em que, o componente majoritário é a água. Estes sistemas também apresentam a vantagem de possuírem um número maior de variáveis que afetam a extração dos analitos, possibilitando uma modulação mais fina do processo aumentando a seletividade.

### **3.7 Sistema Aquoso Bifásico**

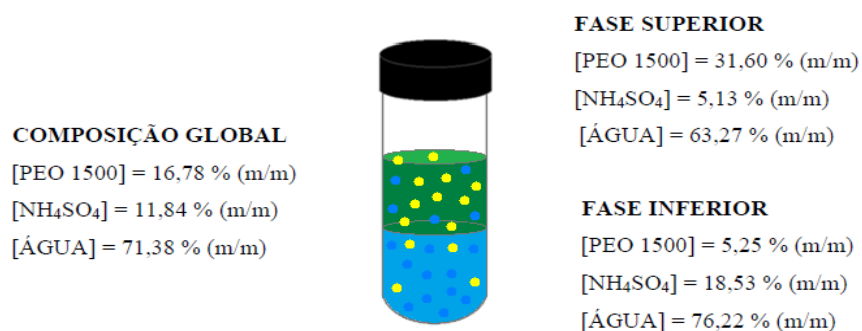
Os sistemas aquosos bifásicos (SAB) são formados por espécies químicas que, quando misturadas em determinadas faixas de concentração e temperatura dividem-se em duas fases com composições diferentes (JUNQUEIRA, 2014). Os SABs são formados majoritariamente por água, e os demais constituintes são atóxicos e não inflamável o que torna esta técnica de extração ambientalmente segura. Os SABs são formados espontaneamente quando duas soluções aquosas de polímeros hidrossolúveis quimicamente diferentes ou uma solução aquosa de polímero e uma de eletrólito são misturadas. Além disso, é possível modular finamente os SABs modificando apenas a estrutura química, massa molar ou hidrofobicidade do polímero, bem como a natureza do eletrólito conferindo a esta técnica uma alta eficiência na separação do soluto de interesse presente em matrizes complexas (PATRÍCIO, 2012).

Os SABs apresentam inúmeras vantagens como: os componentes formadores são menos tóxicos, biodegradáveis, de baixo custo e podem ser reutilizados. Além disso, esses sistemas não utilizam solventes orgânicos, possuem um baixo valor de tensão interfacial e não formam emulsões estáveis o que proporciona um menor tempo para separação das fases.

A formação do sistema heterogêneo só ocorre em determinadas condições termodinâmicas como temperatura, pressão e concentração dos componentes, condições estas que são específicas para cada SAB. A mistura das soluções aquosas nas condições necessárias para a formação de um sistema heterogêneo vai resultar na formação de duas fases líquidas e imiscíveis, sendo a fase superior, enriquecida com polímero, e a fase inferior, enriquecida

com um segundo polímero, ou com eletrólito, conforme a figura 5 que demonstra SAB formado por um polímero e um sal (LACERDA, 2009).

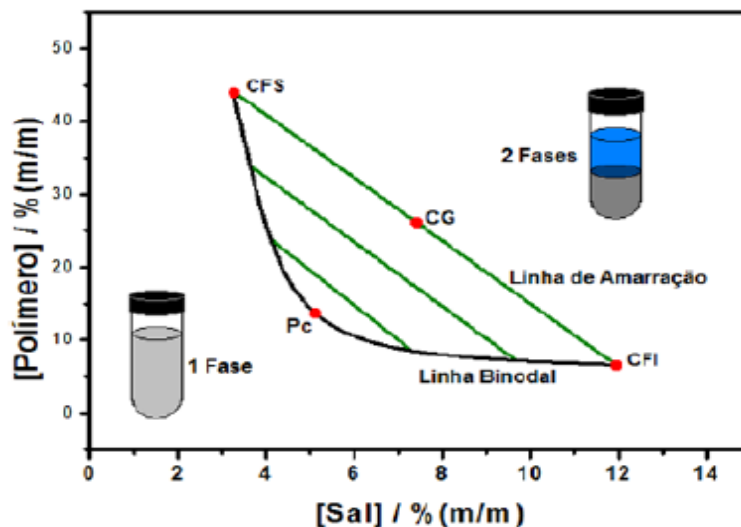
**Figura 5-** Composição do SAB poli (óxido de etileno)  $1500\text{g mol}^{-1}$  (PEO1500) + sulfato de amônio + água à  $25^{\circ}\text{C}$



Fonte: (PATRÍCIO, 2012)

A composição química das duas fases que se encontram em equilíbrio termodinâmico, é geralmente representada por meio de um diagrama de fases retangular conforme a Figura 6. Esta representação gráfica é de grande importância para os estudos de partição, pois é utilizada inicialmente como ferramenta fundamental para o desenvolvimento de um processo de extração. Os dados de equilíbrio apresentados nesses diagramas estão relacionados à variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) do sistema. Por sua vez, este parâmetro físico-químico auxilia na compreensão dos mecanismos que governam a partição de um íon no SAB

**Figura 6** - Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e sal (CFS composição da fase superior; CG composição global; CFI composição da fase inferior; PC ponto crítico)



Fonte: (CAMPOS, 2014)

No diagrama (Figura 6), o eixo das abscissas informa a concentração de eletrólito e, o das ordenadas, a concentração do polímero presente no sistema. Assim, esta representação indica também em quais composições globais o sistema se encontra homogêneo (1 fase) ou heterogêneo (2 fases), sendo essas duas regiões separadas pela linha binodal. A posição da binodal varia de acordo com o tipo, massa molar e natureza da macromolécula, natureza química do eletrólito, temperatura e pH do meio. Existem diferentes métodos para a obtenção da linha binodal, sendo geralmente utilizados os métodos de titulação turbidimétrica e de análise das composições das fases (CAMPOS, 2014).

No diagrama de fase, são também representadas as linhas de amarração que, para uma determinada composição global do sistema (CG), fornecem a composição das duas fases em equilíbrio, representadas pelos pontos CFS (composição da fase superior) e CFI (composição da fase inferior) (Figura 6). A obtenção das linhas de amarração é de grande importância, pois todas as misturas com composições globais representadas por pontos presentes em uma mesma linha de amarração fornecerão fases superiores com propriedades termodinâmicas intensivas (composição, densidade, entalpia molar, etc.) idênticas, porém com propriedades termodinâmicas extensivas (volume, massa, etc.) diferentes. O mesmo princípio aplica-se às fases inferiores (CAMPOS, 2014).

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico importante de ser estudado quando o SAB é utilizado para extrair, separar e, ou pré-concentrar um determinado analito, pois ele expressa o quanto as propriedades

termodinâmicas intensivas das fases em equilíbrio são diferentes. O CLA é calculado em função das diferenças de concentrações dos componentes em cada fase, conforme indicado na equação (1):

$$CLA = \sqrt{(C_P^{FS} - C_P^{FI})^2 + (C_E^{FS} - C_E^{FI})^2} \quad (1)$$

Em que  $C_P^{FS}$  e  $C_P^{FI}$  são as concentrações de polímero, em % (m/m), na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto  $C_E^{FS}$  e  $C_E^{FI}$  são as concentrações de eletrólito, em % (m/m), na fase superior e inferior respectivamente. À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença das propriedades termodinâmicas intensivas das fases superior e inferior (CAMPOS, 2014).

### 3.7.1 Comportamento de partição de solutos em SABs

A adição de um soluto num determinado SAB resultará numa concentração preferencial deste soluto em uma das fases, determinada por interações específicas entre este e os componentes de cada fase. Na ausência dessas interações a força motriz de partição será a entropia. Esta característica dos SAB torna-os viáveis para a aplicação em separação, concentração e purificação de várias substâncias (LEMOS 2010)

O parâmetro que caracteriza a distribuição do analito entre as duas fases aquosas é o coeficiente de partição,  $K$ , que é definido como:

$$K = \frac{a_{FS}}{a_{FI}} \cong \frac{C_{FS}}{C_{FI}} \quad (2)$$

Em que  $a_{FS}$  e  $a_{FI}$  são as atividades do soluto na fase superior e na fase inferior respectivamente, e  $C_{FS}$  e  $C_{FI}$  são as concentrações do soluto na fase superior e na fase inferior respectivamente.

O comportamento de partição do soluto é influenciado por diversos fatores ligados a natureza do soluto e ao SAB utilizado. Em relação a natureza do soluto os principais fatores são: a presença de carga elétrica, hidrofobicidade, composição e conformação. Já em relação ao SAB a massa molar e a concentração do polímero, além da presença de ligantes ao

longo da cadeia polimérica influenciam no comportamento de partição; bem como o pH, a temperatura, e o eletrólito formador do sistema (PATRÍCIO, 2012).

### 3.7.2 Histórico e Aplicações do SABs

O SAB foi descoberto em 1896 por Beijerinck ao misturar soluções aquosas de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel. Em uma dada faixa de temperatura e concentração, essas misturas ficavam turvas e, após repouso, separavam-se espontaneamente em duas fases líquidas límpidas. A fase mais densa era enriquecida em ágar (ou amido) e a fase superior em gelatina, sendo que a água era o componente majoritário em ambas as fases (CAMPOS, 2014).

No entanto, a primeira aplicação do SAB surgiu apenas em 1956 com os trabalhos de Per-Åke Albertsson, que deixou evidente para a comunidade científica a grande potencialidade de aplicação destes sistemas para a partição/purificação de materiais biológicos, como proteínas, vírus, ácidos nucleicos e células (ALBERTSSON, 1956).

Em 1971 Ryden & Albertsson, fizeram a primeira publicação relatando resultados de tensão interfacial ( $\gamma$ ) de SABs em sistemas formados por PEG e Dextrana. Neste trabalho já era relatado um comportamento característico de  $\gamma$  em função de duas variáveis termodinâmicas; o comprimento da linha de amarração (CLA) e a massa molar dos dois polímeros.

Nos anos de 1980, estudos sobre os SABs mostraram também a sua eficiência para uso na extração não só de compostos orgânicos como também de íons. Neste último caso, a extração por meio de SAB é adequada para substituir a extração convencional que utiliza solventes orgânicos, o qual oferece risco ao meio ambiente e a saúde humana (JUNQUEIRA, 2014).

O SAB tem sido utilizado para determinação, pré-concentração e separação de diversos solutos, como fenóis (RODRIGUES *et al.*, 2010), *p*-aminofenol (RODRIGUES *et al.*, 2011), membranas (EVERBERG *et al.*, 2006), nanopartículas (NEGRETE *et al.*, 2007), corantes (MAGESTE *et al.*, 2009) e também para separação de íons metálicos (DE LEMOS, SANTOS, *et al.*, 2012; DE LEMOS *et al.*, 2013; RODRIGUES, *et al.*, 2013).



### 3.7.3 Sistema Aquoso Bifásico aplicado na extração de metais

A extração de íons metálicos utilizando SAB foi iniciada apenas em 1984 por Zvarova e colaboradores (ZVAROVA *et al.*, 1984), que estudaram a extração destes íons na ausência e presença de agentes extratores solúveis em água (CAMPOS, 2014).

Assim como a partição de biossolutos, a partição de íons metálicos nos SAB também é influenciada pelos fatores: temperatura, pH, concentração dos componentes em cada fase (CLA), tipo de polímero e de eletrólitos, de aditivos e de agentes complexantes adicionados, e da natureza do soluto. (SILVA *et al.*, 2006; RUY, 2007; SOUZA, 2008).

Destacam-se os sistemas formados pela mistura de poli-(óxido de etileno) (PEO) e diferentes eletrólitos, amplamente empregados e estudados na atualidade. Tradicionalmente, SABs do tipo polímero/eletrólito apresentam maior eficiência na extração de íons metálicos quando comparados aos sistemas polímero/polímero (SANTOS, 2014). Os cátions metálicos, ao contrário de alguns ânions como o íon pertecnetato ( $\text{TcO}_4^-$ ) quando adicionados num SAB tendem a se concentrar na fase rica em sal, possuindo coeficientes de distribuição menores que 1. Por isso, quando se deseja particioná-los para a fase rica em polímero, há a necessidade de se adicionar um extratante ao sistema, tornando a espécie metálica mais hidrofóbica (SILVA *et al.*, 2006; RUY, 2007; SOUZA, 2008).

O termo agente extratante refere-se a um composto químico (neutro ou iônico) responsável pela extração de íon metálico, transferindo-o de uma fase para outra. Em contrapartida, o termo complexante refere-se a uma espécie química (molecular ou iônica) responsável por promover a extração do íon metálico devido à formação de um complexo metálico, sendo este amplamente compatível com a fase de interesse, apresentando alta afinidade por esta. Logo, o agente complexante é um tipo de agente extratante, mas nem sempre um agente extratante pode ser classificado como complexante (SANTOS, 2014).

Extrações/separações de íons metálicos empregando SAB serem conduzidos, em geral, de três formas: (i) na ausência de qualquer agente extratante, (ii) na presença de agente extratante solúvel em água, e (iii) empregando-se agente complexante do metal ligado ao polímero.

Dentre as três formas de extração, a mais empregada é aquela em que se usam complexantes solúveis em água, orgânicos ou inorgânicos. Em geral, por meio desses complexantes tem-se uma melhoria na partição dos íons metálicos para a fase rica em polímero. Essa melhora é decorrente da maior interação do complexo metálico formado com os componentes presentes na fase polimérica. Dessa forma, o tipo e a concentração do

complexante a ser utilizado são importantes, pois podem otimizar a extração/separação de um grupo de metais em uma amostra (SILVA *et al.*, 2006).

### 3.7.4 Extração de íons em SAB na ausência de agentes extratantes

Em extrações com ausência de compostos extratores os cátions tendem se concentrar preferencialmente na fase rica em sal. A tabela 3 mostra o coeficiente de partição de alguns cátions metálicos estudados na ausência de co-solutos (agente extrator) por um SAB formado por PEO 2000 na presença de diferentes eletrólitos. Observa-se que os valores encontrados são normalmente baixos, independentemente do eletrólito empregado, logo é necessário o emprego de agente extrator a fim de conseguir valores maiores (RUY, 2007; SANTOS, 2014).

**Tabela 3** - Coeficiente de partição de íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  em SAB formado por PEO 2000 e diferentes eletrólitos.

Eletrólito	Coeficiente de Partição				
	$\text{Na}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,0170	0,0490	0,0022	0,0043	0,0035
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,0270	0,0510	0,0054	0,0074	0,0120
NaOH	0,0980	0,3300	0,0200	0,0220	0,0450

Fonte: (RUY, 2007; SANTOS, 2014)

No entanto, existem ânions metálicos que se concentram preferencialmente na fase rica em polímero. É importante salientar que estes ânions estão presentes no SAB na ausência de um agente extrator. A grande descoberta em estudos voltados a partição de íons metálicos foi a do ânion pertecnetato ( $\text{TcO}_4^-$ ), o primeiro íon metálico a se concentrar preferencialmente na fase rica em polímero (RUY, 2007).

Ao contrário dos demais cátions e maioria dos ânions, o íon  $\text{TcO}_4^-$  apresenta uma forte afinidade pela fase rica em polímero como podemos observar pelo seu fator de distribuição (D) ( $10^{-3} < D_{\text{TcO}_4^-} < 4000$ ), não havendo portanto, necessidade do uso de agentes

extratores para uma extração efetiva. A importância dos estudos realizados, envolvendo a partição desse ânion ( $\text{TcO}_4^-$ ) em SAB, está relacionada ao interesse de promover a purificação de amostras de Tc para sua reutilização em procedimentos envolvidos na medicina nuclear, remover o  $\text{TcO}_4^-$  de resíduos nucleares altamente alcalinos, no qual o elevado tempo de meia-vida ( $t_{1/2} = 2,12 \times 10^5$  anos), elevada mobilidade ambiental do Tc que apresenta problemas para longos tempos de estocagem e, separar os radioisótopos de metais do grupo 1 e 2 presentes em grande quantidade em resíduos alcalinos, uma vez que estes interferem, significativamente, no processo de remoção seletiva de outros componentes, como pertecnato e actínídeos (SILVA *et al.*, 2006; SANTOS, 2014).

Na busca de maior compreensão da partição de ânions em SAB, foram descobertos mais dois ânions complexos que se transferem para a fase rica em polímero espontaneamente sendo eles o ( $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ), conhecido como nitroprussiato ( $\text{NP}^{2-}$ ) e o ânion hexanitrocobaltato ( $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ). A transferência de ambos está ligada a interações intermolecular específicas com segmentos de oxido de etileno do polímero.

### 3.7.5 Extração de íons em SAB na presença de agente extrator solúvel em água

A ineficiência da extração de íons metálicos da fase salina para enriquecida com o polímero levou ao estudo da influência de agentes extratores solúveis em água sobre o valor do coeficiente de distribuição de diferentes íons metálicos. Na Tabela 4 são apresentados alguns agentes extratores orgânicos e inorgânicos (solúveis em água) utilizados no estudo da partição de diversos íons metálicos em SAB.

**Tabela 4** - Agentes extratores solúveis em água utilizados para partição de íons metálicos em SABs.

Agente Extrator	Íons metálicos estudados	Referencias
AC <sup>a</sup>	$\text{Th}^{4+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$ , $\text{Pu}^{4+}$ , $\text{Am}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Cm}^{3+}$ , $\text{Bk}^{3+}$ , $\text{Cf}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Np}^{5+}$	(ROGERS <i>et. al</i> 1993; MOLOCHNIKOVA, <i>et. al.</i> 1992)
DHPMIAA <sup>b</sup>	$\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Am}^{3+}$	(SPIVAKOV, <i>et. al.</i> 1995)
Éter 12-coroa-4	$\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Cs}^+$	(ROGERS, <i>et. al.</i> 1995)
Éter 12-coroa-5	$\text{Na}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Am}^{3+}$ , $\text{Pu}^{4+}$ , $\text{Th}^{4+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$	(ROGERS, <i>et. al.</i> 1993, 1994, 1995)

<b>Éter 12-coroa-6</b>	Na <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Th <sup>4+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Pu <sup>4+</sup> e Am <sup>3+</sup>	(ROGERS, et. al. 1993, 1994, 1995)
<b>Fluoreto</b>	Nb <sup>5+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> e Cd <sup>2+</sup>	(ROGERS, et. al. 1995)
<b>Iodeto</b>	In <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Tl <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> e Hg <sup>2+</sup>	(ZVAROVA, et. al. 1984; NIFANTEVA, et. al. 1989; ROGERS, et. al. 1998)
<b>NH<sub>3</sub></b>	Cr <sup>6+</sup>	(KOCH, et. al. 2000)
<b>NH<sub>4</sub>SCN</b>	Mo <sup>5+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , In <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hf <sup>4+</sup> , Sc <sup>3+</sup> e Li <sup>+</sup>	(ZVAROVA, et. al. 1984; NIFANTEVA, et. al. 1989)
<b>Sal nitroso R</b>	Fe <sup>3+</sup>	(ZVAROVA, et. al. 1984)

<sup>a</sup>alizarinacomplexona, <sup>b</sup>1,3diidroxifenil-metilaminodiacéticoFonte: (SILVA *et al.*, 2006; RUY, 2007; SOUZA, 2008).

Observa-se o uso predominante de agentes extratores orgânicos para extração dos metais dos grupos 1 e 2 e actínídeos, enquanto agentes extratores inorgânicos são empregados para transferência dos metais de transição. Os agentes extratores orgânicos solúveis em água são eficientes para extração e/ou separação de certos íons metálicos, pois estes apresentam elevados coeficientes de partição para a fase rica em polímero além de elevada constante de estabilidade com íons metálicos. As moléculas desses complexantes possuem, geralmente, anéis aromáticos e grupos funcionais sulfônicos em sua estrutura (SILVA *et al.*, 2006; RUY, 2007; SOUZA, 2008).

O coeficiente de partição dos agentes extratores orgânicos são influenciados diretamente pela presença de estruturas aromáticas na cadeia de suas moléculas, o que aumenta a eficiência de extração.

### 3.7.6 Extração de íons em SAB na presença de agente extrator ligado ao polímero

Complexantes derivados de PEO (PEO-ácido iminodiacético, PEO-tris (carboximetilato)etilenodiamina, PEO-carboximetiladotris(2-aminoetil)amina, PEO-ácido aspártico) são considerados possíveis agentes extratores alternativos para partição dos íons metálicos para a fase polimérica. Isso ocorre porque tais compostos demonstram certa afinidade pelo íon, produzindo um complexo metálico que é extraído para a fase rica em

polímero devido à forte afinidade dos complexantes derivados do poli(óxido de etileno) por esta fase (SILVA *et al.*, 2006; RUY, 2007; SOUZA, 2008).

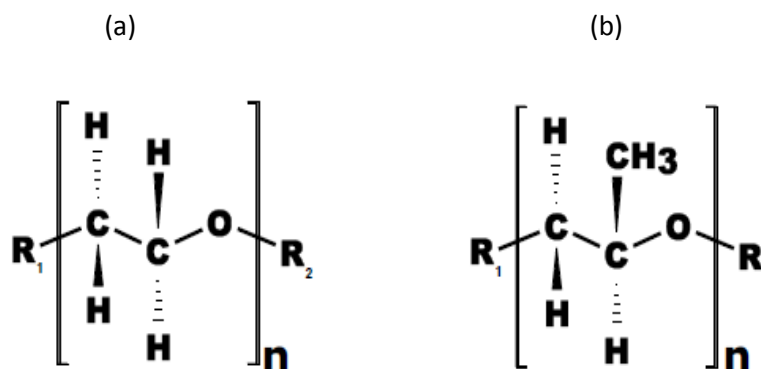
Portanto o SAB possuía uma limitação que era o uso somente de extratores solúveis em água, a qual foi superada pela introdução dos SABs formados por copolímero triboloco o que possibilitou utilizar extratores hidrofóbicos.

### 3.7.7 Copolímero

A definição para copolímero, segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), abrange uma classe de polímeros produzidos a partir de dois ou mais tipos distintos de monômeros. Na configuração do copolímero, os tipos distintos de monômeros repetem-se ao longo de uma cadeia principal, mantendo-se ligados entre si covalentemente através de ligações de coordenação ou deficiência de elétrons. As configurações dos monômeros distintos em um copolímero se apresentam, principalmente, nas formas aleatória (-A-A-B-B-A-A-A-B-A-A-B-A-), alternante (-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-) ou -(-A-B-)n-, organização em bloco (-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-) e grafítizado (cadeia principal formada por um tipo de monômero e ramificação formada por outro tipo de monômero) (RUY, 2007; SOUZA, 2008; SANTOS, 2014).

Os copolímeros da série *Pluronic* são macromoléculas constituídas por duas unidades monoméricas diferentes que se repetem ao longo da cadeia principal. As duas unidades monoméricas repetitivas são as de óxido de etileno (EO) e de óxido de propileno (PO) representado na figura 7.

**Figura 7** - Estrutura molecular da unidade monomérica repetitiva do (a) óxido de etileno e (b) óxido de propileno

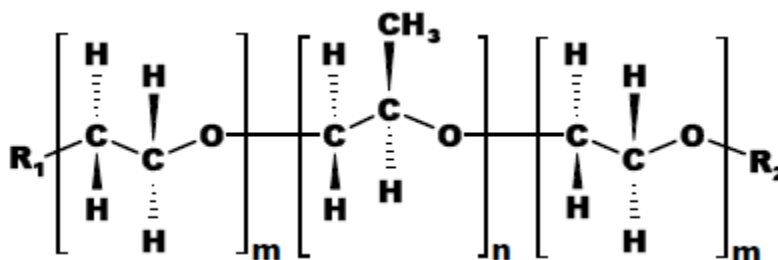


Fonte: (RUY, 2007; SOUZA, 2008; SANTOS, 2014)

Na estrutura molecular dos monômeros (Figura 7), o índice “n” representa o grau de polimerização de um determinado bloco do copolímero, ou seja, indica o número de monômeros do mesmo tipo que se repetem ao longo deste bloco. As estruturas moleculares dos monômeros óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) evidenciam o caráter hidrofóbico mais acentuado no segundo. Tal característica se deve ao grupo metil ligado ao óxido de propileno (PO), ausente na estrutura do óxido de etileno (EO) (RUY, 2007; SANTOS, 2014).

Os copolímeros do tipo tribloco pertencem à série *Pluronic* e se caracterizam por apresentarem cadeia organizada em blocos formados por três monômeros, sendo dois de óxido de etileno (EO) e um de óxido de propileno (PO). As designações mais utilizadas para retratar os copolímeros tribloco são PEO-PPO-PEO ou  $(EO)_m-(PO)_n-(EO)_m$ . Nesta última, os índices “m” e “n” representam o grau de polimerização das unidades EO e PO, respectivamente. A estrutura molecular dos copolímeros tribloco está representada na Figura 8 (SANTOS, 2014).

**Figura 8** - Estrutura molecular de um copolímero tribloco formado por  $(EO)_m-(PO)_n-(EO)_m$



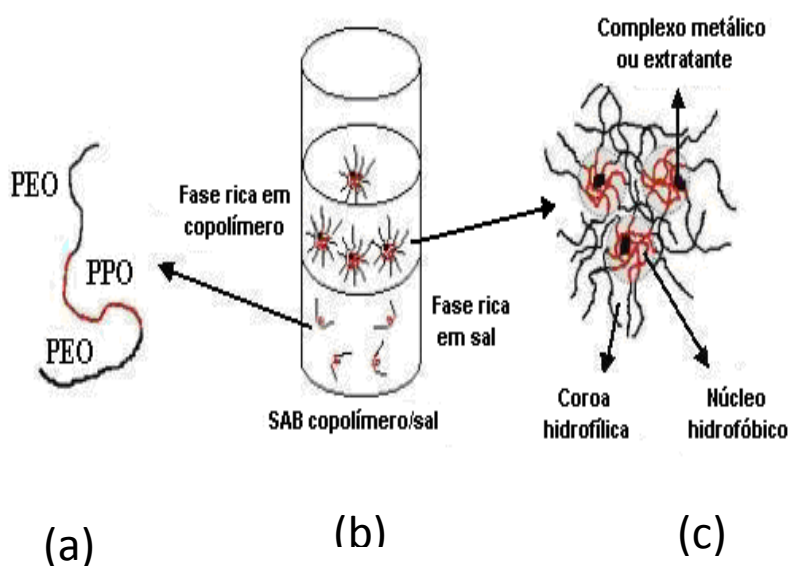
Fonte: (RUY, 2007; SOUZA, 2008; SANTOS, 2014).

A notação para os copolímeros blocos *Pluronic*s inicia-se com letras, seguidas de números. A letra “L” indica que o copolímero puro é líquido, “F” indica que o copolímero puro é formado por flocos, e “P” indica que o copolímero puro é uma pasta, todos à temperatura de 25 °C e pressão de 1,00 atm. Os números representam, respectivamente, o estado de agregação do copolímero puro (massa molar do bloco de poli (óxido de propileno) (PPO)) e a fração em massa de blocos de segmentos EO presentes no copolímero. Como por exemplo, copolímero L64, o 6 significa que o L64 tem  $6 \times 300 = 1800$  g/mol de PPO e o 4 significa 40% de PEO (RUY, 2007; SOUZA, 2008; SANTOS, 2014).

A diferença de hidrofobicidade entre os monômeros EO e PO na estrutura do copolímero tribloco (figura 9(a)) propicia a formação de agregados moleculares, denominadas micelas (figura 9 (b) e (c)). Este fenômeno é evidenciado pela proposição de que a interação

entre os grupos PO e as moléculas de água se apresenta menos favorável energeticamente em relação à interação entre grupos PO entre si, devido ao caráter apolar mais pronunciado destes. Já os grupos EO tendem a interagir com as moléculas de água de forma mais efetiva, devido à polaridade característica do monômero. A capacidade de formação de micelas garantiu aos copolímeros triblocos um destaque e uma vasta aplicação analítica, revolucionando o emprego dos SABs em partição de íons metálicos. Tal fato se deve pela capacidade de solubilização de agentes extratores insolúveis em água, propiciada pela existência de um ambiente micelar. O núcleo hidrofóbico das micelas formadas apresenta a capacidade de acondicionar moléculas do agente extrator ou do complexo metálico formado pelo mesmo, independentemente da natureza apolar destes conforme a figura 9(c) (SANTOS, 2014).

**Figura 9-** (a) a molécula de copolímero tribloco (EO)  $x$  (PO)  $y$  (EO)  $x$ , onde  $x$  e  $y$  indicam o número de óxido de etileno e de óxido de polipropileno monômeros por bloco, (b) sistema de duas fases aquosa formada pelo copolímero tribloco e sal e (c) complexo metálico (compostos hidrófobos) preferencialmente particionado na fase enriquecida em copolímero devido à sua solubilização em os núcleos micelares



Fonte: (RODRIGUES *et al.*, 2008)

### 3.7.8 Extração de íons em SAB a partir de amostras reais

O sistema aquoso bifásico (SAB) se mostra uma técnica eficiente na partição de íons, mas ainda são poucos os trabalhos realizados com a aplicação deste sistema à partição de íons metálicos a partir de amostras reais. Os SABs se mostram eficiente na extração seletiva de alguns íons proveniente de amostra reais.

SILVA e colaboradores patentearam (BR 10 2012 023181 6 A2) um método extração, no qual compreende um processo de extração seletiva de ouro a partir de minerais e lixo eletrônico utilizando SAB. No desenvolvimento do método foi investigada a influência do pH do meio, quantidade de agente extrator, eletrólito formado do sistema aquoso bifásico e comprimento da linha de amarração do SAB sobre a porcentagem de extração (%E) de ouro. Além disso, foi realizada a extração de ouro na presença de vários concomitantes metálicos, presentes em altos teores (SILVA *et al.*, 2014).

LACERDA, 2009 propôs um método de separação dos metais Ni e Cd a partir de baterias Ni-Cd utilizando SAB composto por copolímero L35+LiSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, usando KI como extrator seletivo a Cd. Os autores obtiveram Tendo uma extração de 99,2 % do Cd presente na fase rica em polímero e 90,4 % de Ni concentrado na fase rica em sal(LACERDA, 2009).

A recuperação de cobre a partir de minérios foi investigada por LEMOS e colaboradores. O SAB usado neste estudo foi composto por copolímero L35+MgSO<sub>4</sub>+ H<sub>2</sub>O o extrator utilizado foi 1-(2-piridil-azo)-2-naftol(PAN). A porcentagem de extração foi de 90,4% demonstrando a eficiência da técnica de extração(DE LEMOS, SANTOS, *et al.*, 2012)

Vários métodos para recuperação de metais em Placas de circuito impresso já foram descritos na literatura. Porém o sistema aquoso bifásico será utilizado pela primeira vez na recuperação de íons metálicos proveniente de PCI. Esta técnica esta dentro dos princípios da química verde e sendo uma alternativa na substituição da extração por solvente tradicional.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Instrumentação

Foi utilizado um pHmetro (pH/ion meter 781 - Metrohm) para medida dos valores de pH das soluções. Os SABs foram preparados através de proporções mássicas utilizando-se uma balança analítica (AUX220 - SHIMADZU) com incerteza de  $\pm 0,0001\text{g}$ . Também foram utilizados uma centrífuga (SPINLAB), um banho termostático (MA184 - MARCONI) para controle da temperatura e um agitador magnético (MS-H280-Pro/LAB1000). As concentrações do analito nas fases foram determinadas através de análise química via Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS) (VARIAN AA50). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Deionizador GEHAKA).

### 4.2 Reagentes

Copolímero tribloco L64 com massa molar média de  $2900\text{ g mol}^{-1}$  e composição  $((\text{polióxido de etileno})_{13}(\text{polióxido de propileno})_{30}(\text{polióxido de etileno})_{13})$  foi adquirido da Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA).

O eletrólito sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99%), os ácidos nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 70 %), e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95 %), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 50 %) e o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , 98 %) foram obtidos da Synth (Diadema, Brasil). O nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); cloreto de ferro (III) ( $\text{FeCl}_3$ , 97%); sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%) foram adquiridos pela ISO FAR (Duque de Caxias, Brasil). O cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 97%) foi obtido junto a LAFAN QUÍMICA FINA (Várzea Paulista, Brasil), o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , 99%) fabricado pela PLAT LAB (Guarulhos, Brasil), e o nitrato férrico nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98%) foi obtido junto a VETEC (Rio de Janeiro, Brasil).

Os complexantes 1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN), Tiocianato de Potássio ( $\text{KSCN}$ , 99 %) e Dimetilglioxina foram obtidos da VETEC (Rio de Janeiro, Brasil); Ditizona obtida junto a DINÂMICA (Diadema, Brasil) e 1-nitroso-2-naftol (1N2N) obtido junto a DIDÁTICA SP (Guarulhos, Brasil).

Todos os reagentes foram usados como recebidos, sem nenhuma etapa de purificação.

### 4.3 Preparo da amostra

As placas de circuito impresso utilizadas neste trabalho são provenientes de computadores pessoais obsoletos e/ou defeituosos. As PCI foram desmontadas manualmente e todas as partes metálicas foram retiradas. Esse material (23,4578 g de amostra) foi lixiviado com solução de ácido sulfúrico 2 M na proporção de 1/10 (massa de amostra (g)/volume de solução (mL)) à 80° C durante 180 minutos. A esse sistema foram adicionados 50 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30 % v/v (25 mL no início da digestão e o restante após 90 minutos)(BIRLOAGA *et al.*, 2014). O lixiviado foi resfriado, filtrado e diluído em um balão volumétrico de 1,00 L. A quantidade de metais presente no lixiviado foi quantificada utilizando FAAS. O valor do pH do lixiviado foi 1,03.

Na sequência foram realizados os estudos visando a otimização de uma extração sequencial de cobre, níquel e prata a partir dos lixiviados de PCI.

### 4.4 Estudo da Influência do pH sobre o processo de extração

A influência do pH do meio reacional sobre a porcentagem de extração dos metais foi estudada. Para o ajuste do pH da água deionizada foram utilizadas soluções de NaOH ou HNO<sub>3</sub>. Posterior, para o preparo das soluções do copolímero L64, constituintes do SAB, empregaram-se como solvente as soluções aquosas, cujos valores de pH foram previamente ajustados. Foram testados os seguintes valores iniciais de pH: 3,00; 6,00; 9,00 e 11,00. Não foi realizado controle de pH do meio reacional durante os ensaios devido a limitações técnicas

### 4.5 Estudo da Extração de Cobre

Os SAB utilizados nas extrações dos metais foram preparados pela mistura de soluções estoque de polímero L64 (49,86% m/m), eletrólito MgSO<sub>4</sub> (17,86% m/m) e lixiviado, para que o sistema obtido apresentasse determinada característica (3,00 g de FS e 3,00 g de FI) (RODRIGUES *et al.*, 2009).

À solução de polímero foi adicionado o extrator PAN em diferentes concentrações de acordo com a Tabela 5. Em seguida, em um tubo de ensaio (tipo falcon) pesaram-se 3,0 gramas da solução estoque polimérica contendo o extrator, 2,5 gramas da solução estoque eletrolítica MgSO<sub>4</sub> e 0,50 gramas do lixiviado. O tubo foi agitado, e depois de ter alcançado o estado termodinâmico de equilíbrio à 25° C (controlado por um banho

termostático), alíquotas da fase superior foram coletadas e diluídas adequadamente com soluções polimérica.

Para extração do cobre foi realizada uma extração sequencial. Em tubo de ensaio foram adicionados 25,0 g da solução estoque polimérica contendo o extrator ( $[PAN] = 3,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ ), 20,85 g da solução estoque eletrolítica e 4,15 g do lixiviado. A FI foi retirada e colocada em contato com uma nova solução estoque polimérica contendo o extrator. Esse procedimento foi repetido por 6 etapas. A cada etapa uma alíquota da FS foi retirada para quantificação dos íons metálicos.

**Tabela 5** - Concentrações dos complexantes empregados na extração de Cu(II), Ag(I) e Ni (II).

Íon metálico extraído	Complexante	Concentrações (mmol Kg <sup>-1</sup> )					
Cu <sup>2+</sup>	PAN	0	0,70	1,40	2,10	2,80	3,50
Ni <sup>2+</sup>	1N2N	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
	Dimetilglioxina	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
Ag <sup>+</sup>	KSCN	0	0,0518	0,518	1,04	2,59	5,18
	Dit	0	22,8	45,6	68,4	91,2	114,2

#### 4.6 Determinações das concentrações dos metais utilizando FAAS

As concentrações dos metais foram determinadas na fase superior pela técnica de FAAS, utilizando as condições descritas na Tabela 6. A porcentagem de extração (%E) dos íons metálicos foi calculada através da Equação 3.

$$\%E = \frac{nM^{FS}}{nM_{Total}} \times 100 \quad (3)$$

Em que  $nM^{FS}$  é o número de mol de íon metálico na fase superior e  $nM_{total}$  é o número total de mol de íon metálico no sistema. A curva padrão foi preparada respeitando o princípio de compatibilização de matriz.

**Tabela 6** - Condições instrumentais de medidas utilizados na FAAS

Metal	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Chama	
				Combustível	Acetileno
Cobre	324,7	0,5	4,0	Acetileno	Ar
Níquel	232,0	0,2	4,0	Acetileno	Ar
Prata	328,1	0,5	4,0	Acetileno	Ar
Ferro	248,3	0,2	5,0	Acetileno	Ar

Para avaliar a capacidade do sistema em separar os íons metálicos foi calculado o fator de separação (S). Para calcular este parâmetro utilizou-se as equações 4 e 5.

$$D = \frac{\%E}{100 - \%E} \quad (4)$$

$$S_{M,N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (5)$$

Onde o  $D_M$  é o fator de distribuição do metal de interesse,  $D_N$  é o fator de distribuição do interferente e  $S_{m,n}$  é o fator de separação entre o metal de interesse e o interferente.

#### 4.7 Estudo da Extração de Níquel

Para a extração de Níquel foi preparada uma solução sintética contendo Níquel, Ferro e Prata nas mesmas concentrações e pH do lixiviado original. A metodologia utilizada foi semelhante à descrita no item 4.5. Porém os extratores utilizados foram 1N2N e Dimetilglioxima nas concentrações apresentadas na Tabela 5 e o pH regulado apenas na FS. Para o extrator 1N2N foi realizado o estudo também em pH = 11,0.

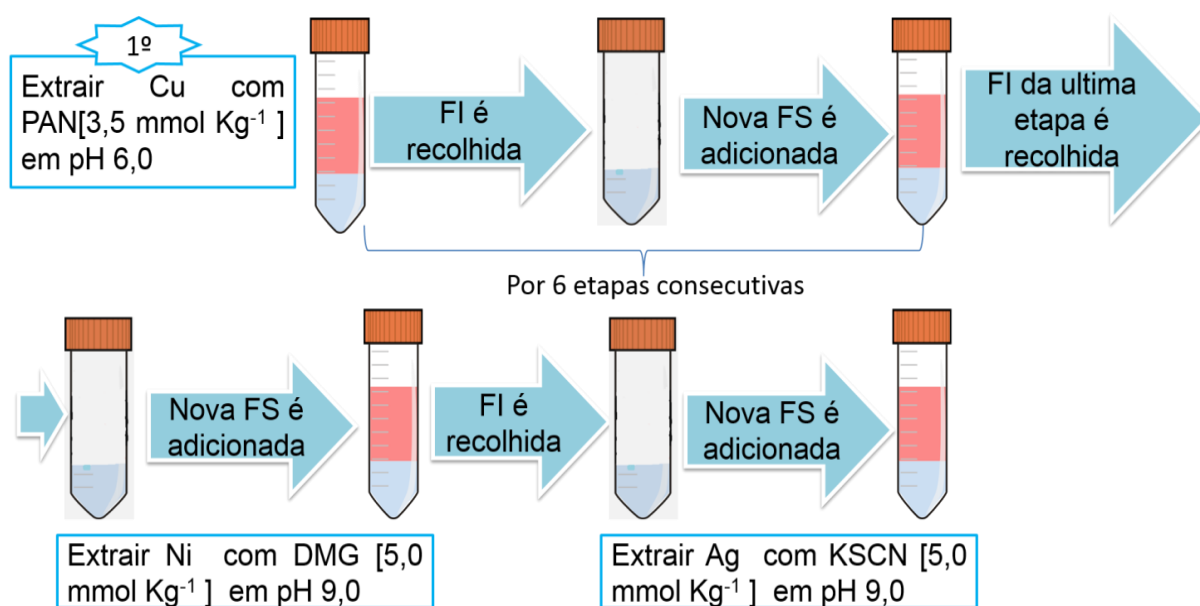
#### 4.8 Estudo da Extração de Prata

Para a extração da Prata foi preparada uma solução sintética contendo Ferro e Prata nas mesmas concentrações e pH do lixiviado original. A metodologia utilizada foi semelhante à descrita no item 4.4 e 4.5. Porém, os extratores utilizados foram Ditizona e Tiocianato nas concentrações apresentadas na Tabela 5.

#### 4.9 Extração sequencial da amostra real

A 1ª extração foi do cobre realizada como descrito na seção 4.4 utilizando-se 25,00 g da solução polimérica contendo o extrator ( $[PAN]=3,5\text{mmol kg}^{-1}$ ), 20,85 g da solução eletrolítica e 4,15 g do lixiviado. A 2ª extração do níquel recolheu 7,00 gramas da FI da última etapa do cobre adicionou 7,00 gramas da solução polimérica com extrator ( $[Dimetilglioxina]=5,00\text{mmol kg}^{-1}$ ). Para 3ª etapa de extração da prata, recolheu 4,0 gramas da FI da 2ª extração e colocou em contato com 4,0 gramas da solução polimérica contendo extrator ( $[KSCN]=5\text{mmol kg}^{-1}$ ). A cada etapa uma alíquota da FS foi retirada para quantificação dos íons metálicos como podemos observar pela figura.

**Figura 10:** Extração sequencial da amostra real do Cu(II), Ni(II) e Ag(I)



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.10 Strippingdo Cu, Ni e Ag em SAB

O *stripping* (re-extração ácida) do Cu, Ni e Ag foi realizado utilizando HNO<sub>3</sub> em diferentes concentrações (0,03 a 0,22 mol L<sup>-1</sup>) no SAB. Este experimento é realizado afim de disponibilizar o cátion metálico em uma fase inferior pura para a etapa posterior de eletrodeposição. A eficiência de *stripping* (%S) é definida pela equação 6:

$$\%S = \frac{\text{mols Metal FI}}{\text{mols Metal Total}} \times 100 \quad (6)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do lixiviado

Para compreender a composição metálica do lixiviado de PCI realizou-se a determinação dos constituintes através da Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS). Os resultados da concentração dos íons metálicos presentes no lixiviado são mostrados na Tabela 7, além dos respectivos preços destes metais praticados no mercado internacional, bem como o valor percentual relativo a cada elemento.

**Tabela 7** - Composição do lixiviado das placas de circuito impresso e os respectivos preços praticados no mercado internacional.

<b>Metal</b>	<b>Teor no lixiviado (ppm)</b>	<b>Preço (USD/tonelada)</b>	<b>Valor percentual de cada metal* (%)</b>
Cobre	$7,50 \times 10^3 \pm 298$	4918,00	45,43
Níquel	$380 \pm 24,3$	9050,00	4,24
Ferro	$402 \pm 35,5$	55,11	0,03
Chumbo	$7,80 \pm 0,50$	1849,00	0,02
Estanho	$15,0 \pm 1,21$	16950,00	0,31
Prata	$82,7 \pm 9,12$	490000,00	49,95
Zinco	$9,21 \pm 0,36$	1839,00	0,02

\* Considerando como o valor total a somatória do valor de cada metal relativizado pela quantidade presente no lixiviado.

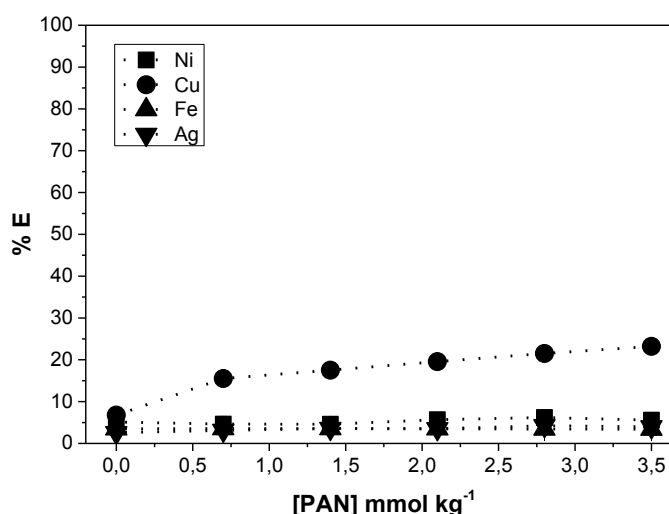
Nota – se, como esperado, um alto teor de cobre, no lixiviado e uma quantidade razoável de níquel. Os outros metais apresentam quantidades bem menores. A composição de lixiviados de PCI relatados na literatura apresentam grande heterogeneidade (BIRLOAGA *et al.*, 2013; YAZICI e DEVECI, 2013; HAVLIK *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015), pois dependem do tipo de lixiviação empregada, da origem (onde foi fabricado) e emprego (computadores, celulares e etc.) destas placas.

Neste trabalho foi proposto recuperar os metais com maior valor agregado presentes nas PCIs. Assim, de acordo com a Tabela 7, os analitos de interesse são o cobre, níquel e prata. Como o cobre está presente em maior teor, ele será o primeiro analito estudado. Os metais monitorados nos estudos foram Cu (II), Ni (II), Fe (III) e Ag (I), pois os demais estão em concentrações menores. E levando em consideração as diluições que ocorrem no preparo do sistema e das amostras para leitura por FAAS as concentrações ficam abaixo dos respectivos limites de detectabilidade do equipamento.

## 5.2 Estudo da extração/separação de cobre

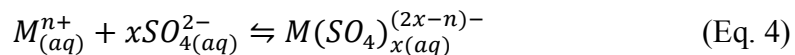
Para realizar os estudos de extração do cobre em SAB foi utilizado como base os dados da literatura. Como por exemplo, Lemos e colaboradores (2012) utilizou o extratante 1-(2-Piridil-azo)-2-naftol (PAN) cujo o procedimento mostrou – se eficiente na extração/separação do cobre utilizando SAB formado por copolímero tribloco ((polióxido de etileno)<sub>x</sub>(polióxido de propileno)<sub>y</sub>(polióxido de etileno)<sub>z</sub>) e sulfato de magnésio (DE LEMOS *et al.*, 2012). Assim este SAB em combinação com PAN foi utilizado para os estudos de extração. A figura 11 apresenta os dados de %E de Cu (II), Ni (II), Fe(III) e Ag(I), presentes no lixiviado de PCI, na presença e ausência do extrator PAN em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub> em pH = 6,0.

**Figura 11** - Comportamento de extração de Cu (II), Ni(II), Fe(III) e Ag(I) na presença e ausência do extrator PAN em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub> em pH = 6,0.





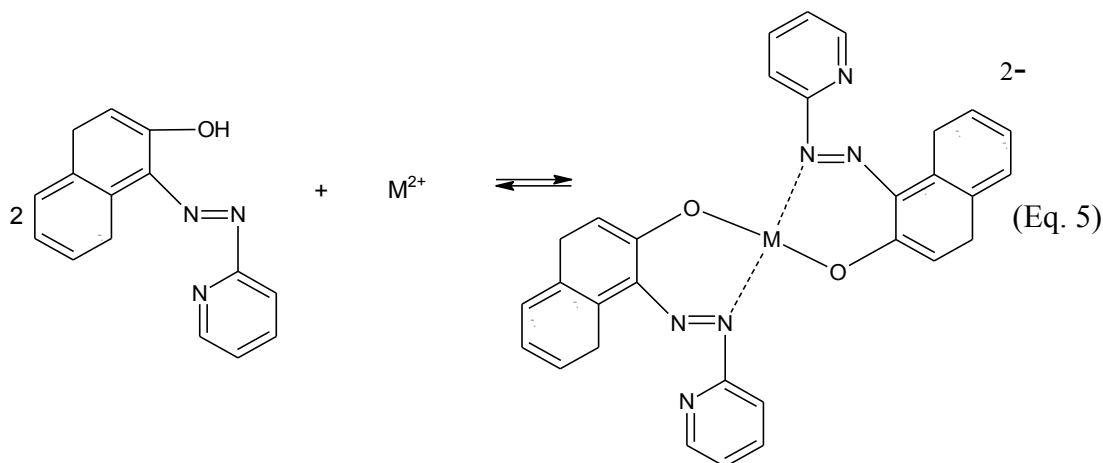
Observa-se na Fig. 11 que na ausência de PAN ( $[PAN] = 0 \text{ mmol kg}^{-1}$ ), os metais estão concentrados na FI ( $\%E < 6,77\%$ ), a qual é rica em eletrólito. Neste ambiente há fortes interações, do tipo íon-íon, entre o sulfato e os íons metálicos, de acordo com a equação 4:



A espécie formada ( $M(SO_4)_{x(aq)}^{(2x-n)-}$ ) tem características hidrofílicas, interagindo fortemente com os componentes da FI do SAB (interações do tipo íon-íon e dipolo-íon), concentrando-se preferencialmente nesta fase. A pequena extração para a FS é devido a pequena quantidade de sulfato nesta fase. Portanto, neste caso, a eficiência de extração do metal será inversamente proporcional à capacidade de interação entre o ânion formador do SAB e o íon metálico estudado.

Como a FS do SAB tem características mais hidrofóbicas do que a FI, para atingir-se valores de  $\%E$  maiores deve-se derivatizar a espécie metálica tornando-a menos hidrofílica, favorecendo a interação desta com os componentes da FS. Neste contexto, foi adicionado um complexante hidrofóbico PAN ao SAB, visando incrementar a transferência do analito para a FS. Isso é possível devido ao uso de um SAB formado por copolímero tribloco (L64). O L64 é uma macromolécula formada por um segmento central composto por monômeros de óxido de propileno (PO) e dois segmentos periféricos formados por monômeros de óxido de etileno. O PO é mais hidrofóbico do que o EO, e sob certas condições de temperatura e concentração este polímero se agrega formando micelas; onde o núcleo é hidrofóbico e composto por segmentos de PO e a coroa é hidrofílica e composto por segmentos EO (RODRIGUES *et al.*, 2009). O núcleo micelar é um ambiente químico favorável a solubilização do PAN e de seus complexos metálicos.

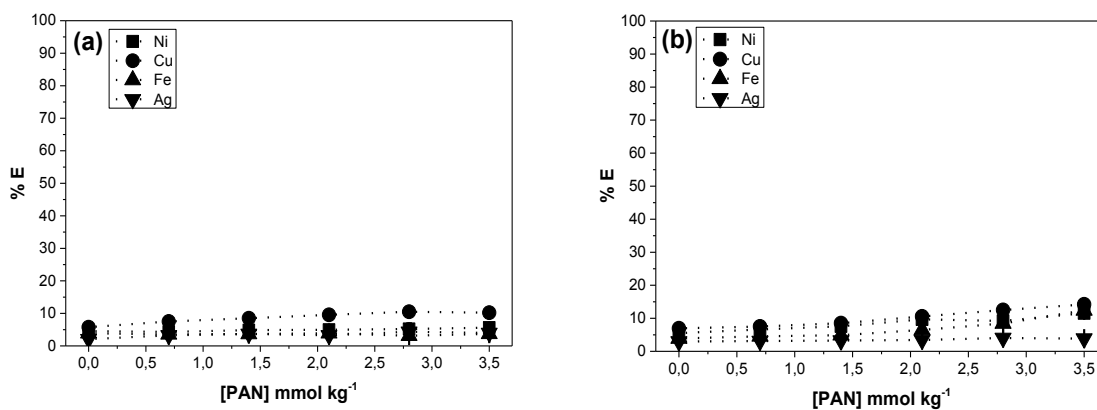
Com adição do PAN nota-se um aumento da extração do íon cobre enquanto a partição dos outros íons metálicos não é afetada. A partir da adição do PAN, há uma competição entre este extrator e o sulfato pela complexação com os íons metálicos, conforme exibido na equação 5.



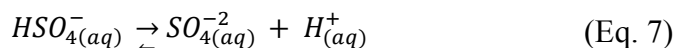
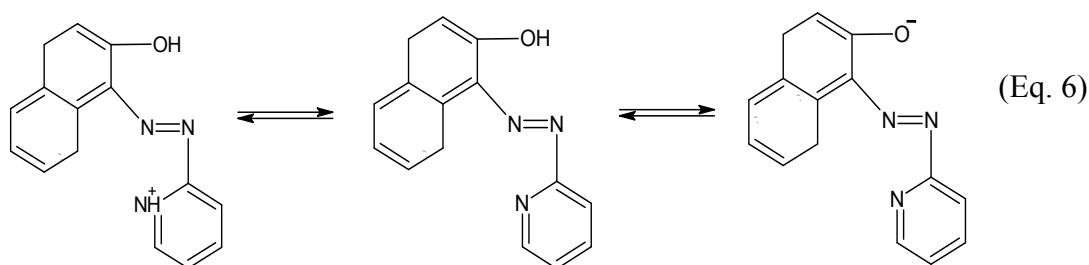
A princípio, nesta competição, o sulfato levaria vantagem já que ele está em grande excesso no meio. Porém, à medida que o complexo metálico com PAN é formado, ele é transferido para a FS, onde suas interações são mais favoráveis. Assim, de acordo com a equação 5, o equilíbrio é deslocado para a formação de mais complexo metálico com PAN. Este efeito é observado apenas para o íon Cu (II), que é complexado mais eficientemente pelo PAN neste meio.

É conhecido que a protonação/desprotonação de agentes complexantes influencia fortemente o equilíbrio de complexação em solução. A Figura 12 apresenta o comportamento de extração dos íons metálicos em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub> + água utilizando PAN com o um agente mediador de transferência de fase em pH = 3,0 (a) e 9,0 (b). A Figura 10 apresenta os resultados no pH = 6,0

**Figura 12** - %E dos íons metálicos em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub> + água utilizando PAN como extrator em pH = 3,0 (a) e 9,0 (b).



A Figura 12 mostra que a extração do íon Cu (II) em pH = 3 e pH = 9 não é efetiva, atingindo valores máximos de %E = 10,2 % e %E = 14,2 %, respectivamente. Com o aumento do pH, há um incremento na extração de Fe (II) e Ni (II), enquanto que os resultados para a Ag permanecem constantes. A variação do pH do meio afeta a protonação do PAN (pKa<sub>1</sub>= 2,9 e pKa<sub>2</sub>= 11,6)(DE LEMOS, SANTOS, *et al.*, 2012) (Equação 6) e do ânion formador do SAB (pKa = 1,99) (Equação 7). Um pH elevado favorece a ionização do PAN (base de Lewis) que incrementa a capacidade deste extrator em complexar o metal (ácido de Lewis), porém, também aumenta a capacidade do sulfato em interagir com o analito. Neste balanço de equilíbrios, o valor de pH = 6,0 foi mais efetivo para extração do íon Cu(II), enquanto os outros íons metálicos não foram afetados pela presença do PAN neste valor de pH.



Vale ressaltar que o pH referido, corresponde ao pH da água que foi utilizada como solvente no preparo do solução copolímero conforme descrito no item 4.4. Foi medido o pH de cada fase com um pHmetro que opera com um eletrodo de vidro e com fitas de pH. Lembramos que a FI tem uma força iônica muito alta e a FS possui uma alta concentração polimérica prejudicando a medida com eletrodo de vidro, enquanto que as medidas com fitas de pH são qualitativas. As medidas com eletrodo de vidro variaram entre 2,00, 2,75 e 4,70 para os SAB preparados com água ajustada a 3,0, 6,0 e 9,0, respectivamente. Para as fitas de pH os valores foram 2, 3 e 3 para os respectivos SAB. Apesar da pequena confiabilidade destes dados, notamos que há uma pequena variação do pH do sistema. Baseando no pKa das espécies o efeito é preponderante sobre o sulfato que está 50% desprotonado no SAB mais ácido e praticamente 100% com dupla carga negativa nos outros sistemas.

De acordo com o exposto nota-se que a diminuição da %E do íon Cu (II) no pH 9,00 é devido ao aumento da extração para Fe(III) e Ni (II) e a consequente limitação da

quantidade de PAN disponível para complexar o íon Cu(II). Porém, sabe-se que nos valores de pH do SAB (medidos com eletrodo de vidro) as constantes de formação dos complexos com PAN são pequenas. Assim, a força motriz responsável pela transferência de fases dos metais é a interação específica entre o complexo metálico hidrofóbico e as micelas presentes na FS. A partir do momento que o complexo metálico é formado e transferido de fase, o equilíbrio da reação de complexação é deslocado para a formação de mais produto.

Na tabela 8 são apresentados os valores dos fatores de separação entre íon Cu (II) (analito) e os íons metálicos concomitantes (interferentes).

**Tabela 8** - Fatores de Separação entre o íon Cu (II) e os íons concomitantes em SAB utilizando PAN como agente extrator em diversos valores de pH.

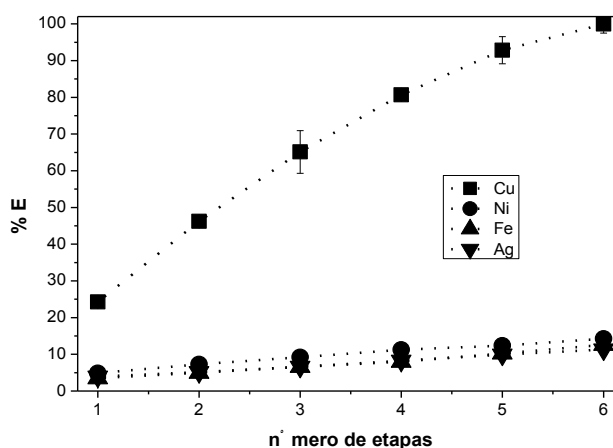
[PAN] mmol kg <sup>-1</sup>	pH = 3,0			pH = 6,0			pH = 9,0		
	S <sub>Cu,Ni</sub>	S <sub>Cu,Fe</sub>	S <sub>Cu,Ag</sub>	S <sub>Cu,Ni</sub>	S <sub>Cu,Fe</sub>	S <sub>Cu,Ag</sub>	S <sub>Cu,Ni</sub>	S <sub>Cu,Fe</sub>	S <sub>Cu,Ag</sub>
<b>0</b>	1,28	1,51	2,90	7,84	2,00	2,75	1,84	1,84	2,45
<b>0,70</b>	1,80	2,21	2,41	9,79	5,00	5,69	1,70	1,70	2,51
<b>1,40</b>	1,82	2,46	2,42	12,2	5,78	5,73	1,80	1,80	2,75
<b>2,10</b>	2,02	2,62	3,15	26,2	6,72	6,65	1,70	2,03	3,30
<b>2,80</b>	2,13	3,63	2,57	15,2	7,68	6,19	1,54	2,48	3,40
<b>3,50</b>	1,90	2,94	2,73	30,6	8,56	7,33	1,17	2,4	4,11

Nota-se que nas condições de valor de pH = 6,0 e [PAN] = 3,5 mmol kg<sup>-1</sup> a separação do íon Cu(II) é mais eficiente, atingindo os maiores valores do fator de separação.

Uma análise mais cuidadosa da Figura 11 mostra que o incremento da %E do íon Cu (II) não atinge um patamar à medida que aumentamos a concentração do PAN. Como a concentração de Cu (II) no SAB é alta, há uma limitação da quantidade de PAN que pode ser usada, pois 3,5 mmol kg<sup>-1</sup> é o limite da solubilidade do PAN. Para obter uma maior %E, realizou-se uma extração sequencial, onde a FI de uma extração é colocada em contato com uma nova FS. Assim, sempre haverá PAN disponível para complexar o analito. A Figura 13

exibe o estudo da extração dos íons metálicos em 6 etapas consecutivas utilizando o SAB com a quantidade do extrator [PAN] otimizado.

**Figura 13** - Comportamento de extração dos íons Cu (II), Ni (II), Fe (II), e Ag (I), na presença e ausência do extratante PAN 3,5 mmol kg<sup>-1</sup> em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub> em pH = 6,0, em 6 etapas consecutivas de extração.



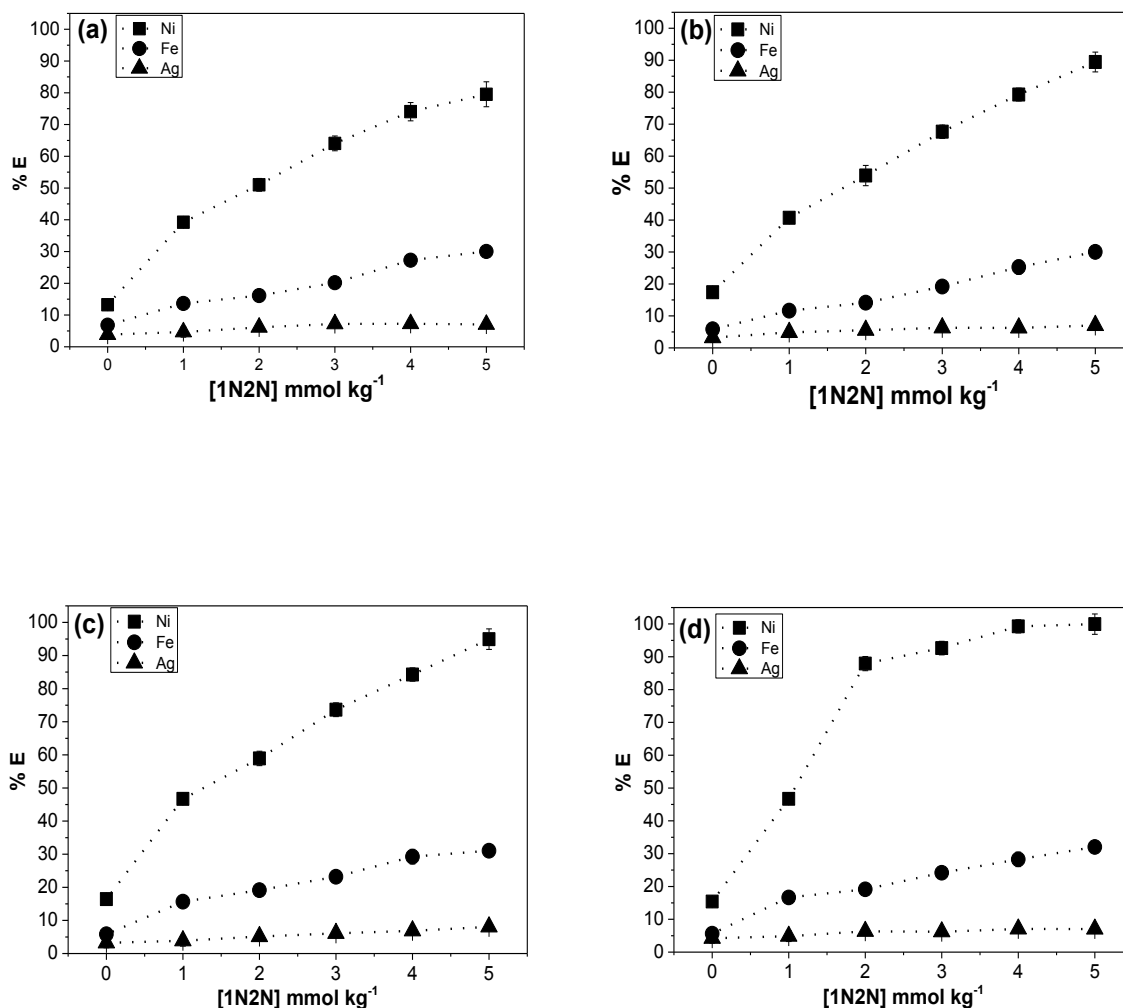
Observamos na Figura 13 uma extração quantitativa do Cobre, enquanto os outros metais ficaram retidos preferencialmente na FI. Considerando 6 etapas de extração atingiu-se os seguintes valores do fator separação:  $S_{Cu,Ni} = 1,35 \times 10^3$ ,  $S_{Cu,Fe} = 1,55 \times 10^4$  e  $S_{Cu,Ag} = 1,75 \times 10^4$ . Assim, conseguiu-se separar eficientemente o cobre dos outros interferentes metálicos, já que um fator de separação maior ou igual a 1000 é considerado o ideal em rotas hidrometalúrgicas (DE LEMOS, BOGGIONE SANTOS, *et al.*, 2012).

Portanto na primeira etapa do processo foi possível extrair/purificar o cobre de maneira eficiente. Assim, na segunda etapa será realizada a extração/separação do níquel, que é o segundo elemento metálico em maior teor no lixiviado de PCI.

### 5.3 Estudo da extração/separação de níquel

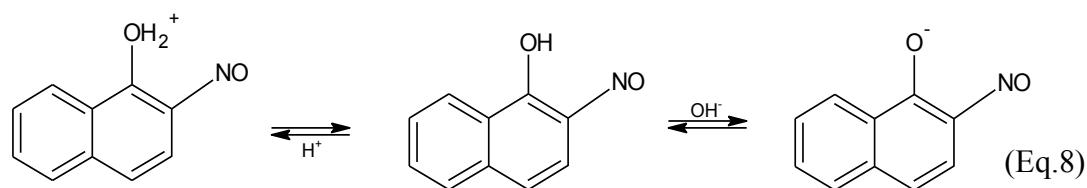
Para os estudos de separação do níquel foi preparada uma solução sintética contendo Ni (II), Fe(III) e Ag(I) nas mesmas concentrações do lixiviado e no mesmo pH. Nestes experimentos foram utilizados os extratores 1N2N e Dimetilglioxima que são classicamente empregados para extração/complexação de níquel (WANG *et al.*, 2009; RODRIGUES, *et al.*, 2013). A Figura 14 mostra o comportamento de extração de Ni (II), Fe(III) e Ag(I) em SAB utilizando 1N2N como agente extratores em diversos valores de pH.

**Figura 14** - Comportamento de extração de Ni(II), Fe(III) e Ag(I) na presença e ausência do extratante 1N2N em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub> em pH = 3,0 (a), pH = 6,0 (b), pH = 9,0 (c) e pH = 11,0 (d).



Em todos os valores de pH estudados o Ni (II) é extraído preferencialmente para a FS do SAB mediado pela presença do extrator 1N2N. Portanto, nesse meio reacional as moléculas de 1N2N tendem a complexar preferencialmente o íon Ni (II) em detrimento dos demais íons presentes.

Outro efeito exibido na Figura 14 é o incremento da extração do Ni com o aumento do pH do sistema. Para o Fe (III) e Ag (I) a variação do pH não apresenta efeito significativo sobre a transferência destes íons para a FS. A discussão em relação ao efeito do pH neste caso é similar a feita em relação ao extrator PAN. A equação 8 mostra o equilíbrio de protonação/desprotonação da molécula de 1N2N com pK<sub>a</sub> 7,63 (RODRIGUES *et al.*, 2008).

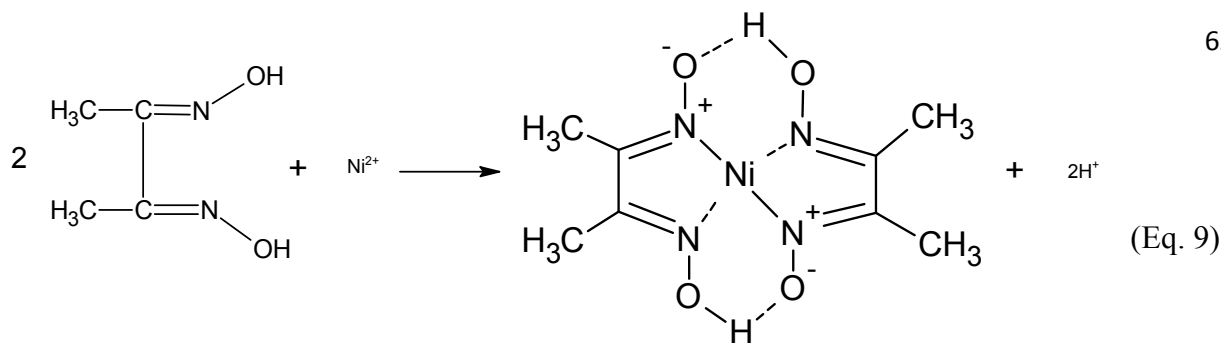


No balanço dos equilíbrios envolvidos, neste caso, o pH que promoveu as melhores condições de extração/separação ( $S_{\text{Ni,Fe}} = 3,68 \times 10^3$  e  $S_{\text{Ni,Ag}} = 2,29 \times 10^4$ ) do íon Ni (II) foi o valor igual a 11 com  $[1\text{N2N}] = 5,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ , como pode ser visto na tabela 9. Lembrando que este é o pH da água usada como solvente descrito no item 4.4.

**Tabela 9** - Fatores de Separação entre níquel e os íons interferentes em SAB utilizando 1N2N como agente extrator em diversos valores de pH.

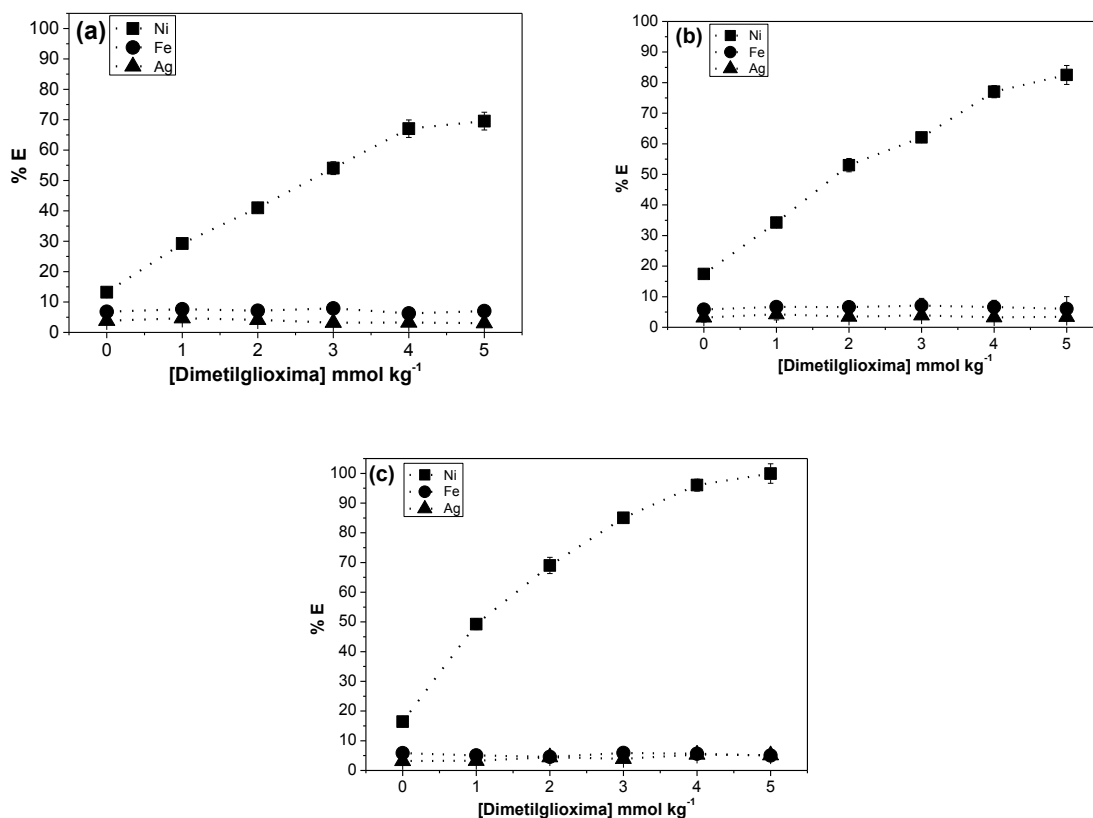
[1N2N] mmol kg <sup>-1</sup>	pH = 3,0		pH = 6,0		pH = 9,0		pH = 11,0	
	$S_{\text{Ni,Fe}}$	$S_{\text{Ni,Ag}}$	$S_{\text{Ni,Fe}}$	$S_{\text{Ni,Ag}}$	$S_{\text{Ni,Fe}}$	$S_{\text{Ni,Ag}}$	$S_{\text{Ni,Fe}}$	$S_{\text{Ni,Ag}}$
<b>0</b>	2,08	3,84	3,41	6,33	3,17	5,90	3,06	4,13
<b>1,00</b>	4,08	13,2	5,20	13,4	4,72	21,8	4,38	17,1
<b>2,00</b>	5,41	15,9	7,10	19,9	6,06	26,4	30,7	107
<b>3,00</b>	7,04	23,0	8,80	31,1	9,25	43,0	39,4	190
<b>4,00</b>	7,61	36,4	11,3	57,2	12,9	72,6	343	$1,78 \times 10^3$
<b>5,00</b>	9,05	51,3	19,7	111	41,7	214,6	$3,68 \times 10^3$	$2,29 \times 10^4$

Foi realizado também o estudo da utilização da dimetilglioxima ( $\text{pK}_a=10,66$  e  $\text{pK}_a=12,00$ ) como agente extrator do íon Ni (II). A dimetilglioxima é um reagente seletivo para o níquel e forma um complexo de cor vermelha com este íon. O complexo formado é estabilizado pela formação de dois anéis de cinco membros e pela formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, conforme a equação 9.



A Figura 15 apresenta as %E de Ni(II), Fe(III) e Ag(I) em SAB na presença e ausência do extrator Dimetilglioxima em diversos valores de pH.

**Figura 15** - Comportamento de extração de Ni(II), Fe(III) e Ag(I) na presença e ausência do extrator Dimetilglioxima em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub> em pH = 3,0 (a), pH = 6,0 (b) e pH = 9,0 (c).



Nota – se, na Fig. 15, um comportamento similar aos outros extratores utilizados. Com o aumento do pH há um incremento na extração do íon Ni (II), enquanto os outros íons metálicos presentes não são influenciados por esta variável. Para a dimetilglioxima já atingiu – se uma extração quantitativa (%E = 99,9 %) para o SAB em pH = 9,0; por isso não foi realizado o experimento em pH = 11,0.



Neste estudo o pH que promoveu as melhores condições de extração/separação ( $S_{Ni,Fe} = 2,91 \times 10^4$  e  $S_{Ni,Ag} = 2,87 \times 10^4$ ) do níquel foi o valor igual a 9,0 com  $[DMG] = 5,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ , como pode ser visto na tabela 10.

**Tabela 10** - Fatores de Separação entre o Ni (II) e os íons interferentes em SAB utilizando dimetilglioxima como agente extrator em diversos valores de pH.

[DMG] mmol kg <sup>-1</sup>	pH = 3,0		pH = 6,0		pH = 9,0	
	S <sub>Ni,Fe</sub>	S <sub>Ni,Ag</sub>	S <sub>Ni,Fe</sub>	S <sub>Ni,Ag</sub>	S <sub>Ni,Fe</sub>	S <sub>Ni,Ag</sub>
0,0	2,08	3,84	3,41	6,33	3,17	5,90
1,00	4,98	8,47	7,31	11,7	18,1	28,8
2,00	9,05	16,1	15,9	31,4	46,1	47,7
3,00	13,6	35,6	21,3	40,1	91,0	139
4,00	30,4	60,3	47,3	99,5	407,8	429
5,00	30,1	72,7	73,5	133	$2,91 \times 10^4$	$2,87 \times 10^4$

Todos os dois reagentes extratores utilizados apresentaram alta eficiência para separar o íon Ni (II) dos concomitantes metálicos; porém a dimetilglioxima apresentou valores de fator de separação um pouco maiores. Neste contexto, a DMG foi escolhida como extrator para a extração/separação de níquel.

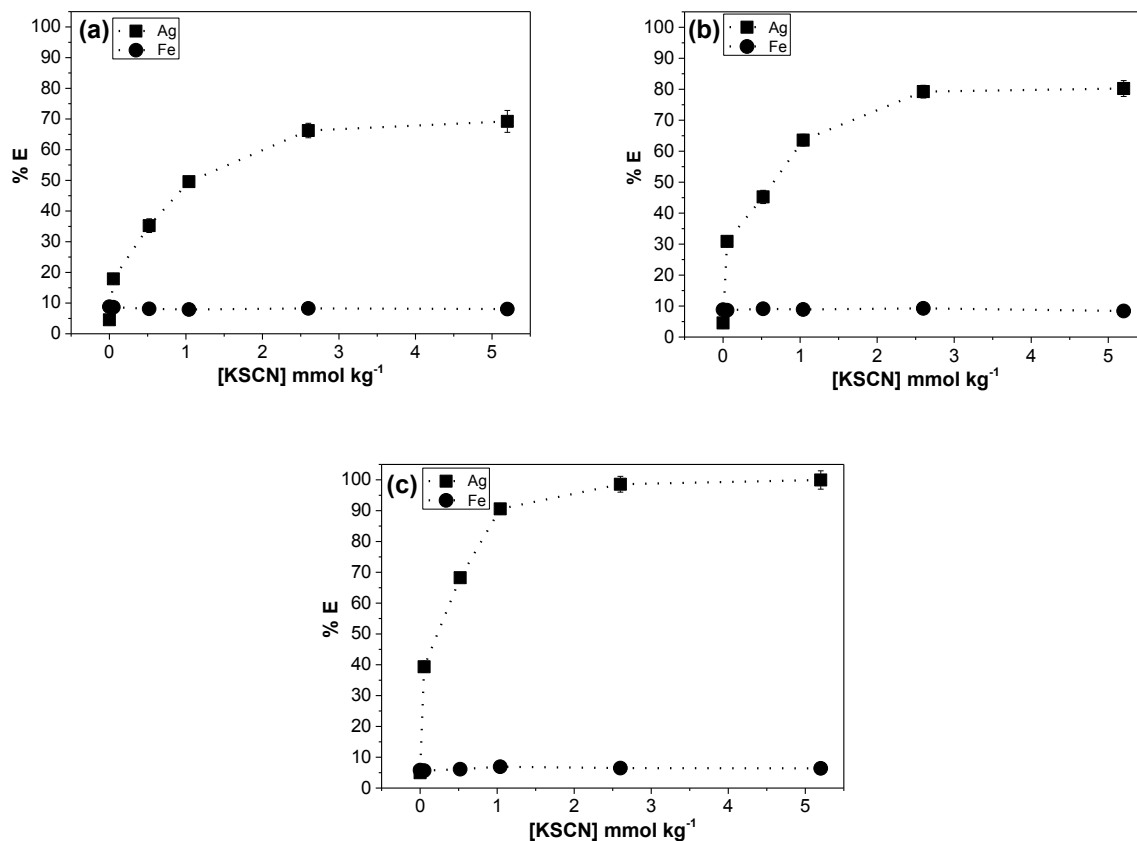
A fase inferior do sistema ficou enriquecida em ferro e prata. O ferro, apesar de estar em um teor maior, tem um valor econômico muito menor do que a prata. Assim, o objetivo da próxima etapa é extrair/separar o íon Ag(I) no SAB.

#### 5.4 Estudo da extração/separação da prata

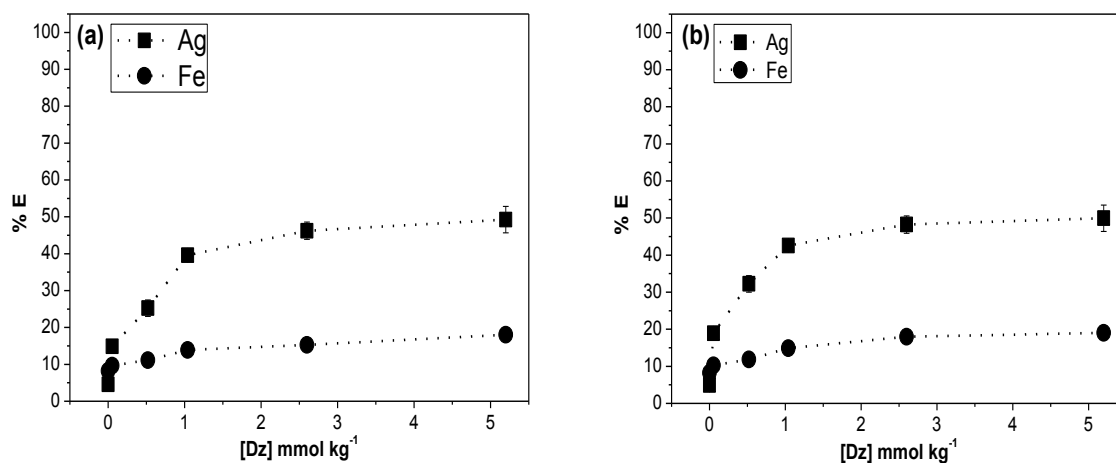
Para os estudos de separação de prata foi preparada uma solução sintética contendo Fe(III) e Ag(I) nas mesmas concentrações do lixiviado e no mesmo pH. Nestes experimentos foram utilizados os extratores KSCN e Ditizona que já foram aplicados para extração de prata em outros tipos de sistemas (MARCZENKO e BALCERZAK, 2000). As

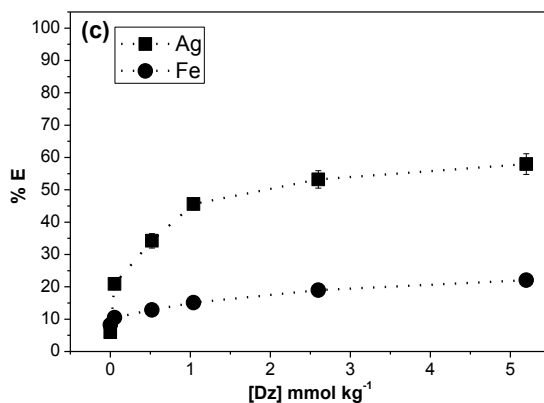
Figuras 16 e 17 mostram o comportamento de extração de Fe(III) e Ag(I) em SAB utilizando KSCN e Ditizona como agentes extratores em diversos valores de pH.

**Figura 16** - Comportamento de extração de Fe(III) e Ag(I) na presença e ausência do extrator Tiocianato de potássio em pH = 3,0 (a), pH = 6,0 (b) e pH = 9,0 (c) em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub>.

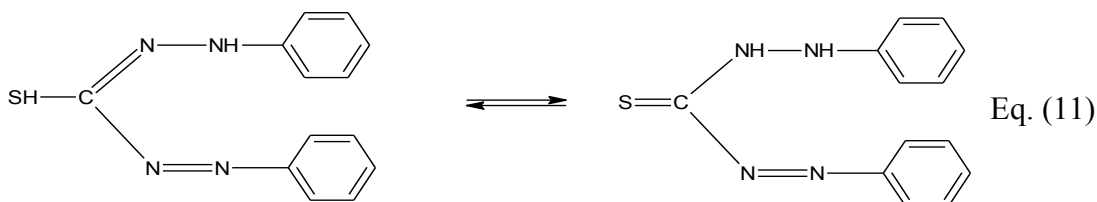


**Figura 17** - Comportamento de extração de Fe (III) e Ag(I) na presença e ausência do extrator Ditizona em pH = 3,0 (a), pH = 6,0 (b) e pH = 9,0 (c) em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub>.





Os resultados mostram que apenas o íon tiocianato foi efetivo para extrair quantitativamente toda a prata. Além disso, o Fe (II) foi menos extraído com este complexante do que com ditizona. Assim, a separação entre prata e ferro é mais efetiva utilizando um SAB com íon tiocianato como extrator. Outro efeito observado é que com o aumento do pH há um incremento na extração de prata. A discussão do efeito do pH é similar a proposta anteriormente neste texto. As equações 10 e 11 mostram o equilíbrio de dissociação do tiocianato ( $pK_a$  0,99) e ditizona ( $pK_a$  5,77), respectivamente.

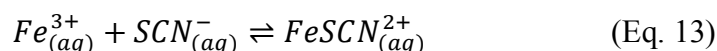


Para os dois reagentes extratores estudados, o valor de  $pH = 9,0$  foi mais eficiente para a separação dos metais de interesse, como pode ser observado na Tabela 11 que mostra os valores dos fatores de separação.

**Tabela 11** - Fatores de Separação entre prata e ferro em SAB utilizando ditizona e tiocianato como agentes extratores em diversos valores de pH.

[Extratante] mmol kg <sup>-1</sup>	S <sub>Ag,Fe</sub>					
	Tiocianato			Ditizona		
	pH = 3,0	pH = 6,0	pH = 9,0	pH = 3,0	pH = 6,0	pH = 9,0
<b>0</b>	0,494	0,494	0,844	0,534	0,583	0,708
<b>0,0521</b>	2,30	4,72	10,8	1,63	2,03	2,26
<b>0,520</b>	6,14	8,21	32,8	2,69	3,54	3,53
<b>1,04</b>	11,4	17,8	129,6	4,05	4,23	4,70
<b>2,60</b>	21,7	37,3	995,3	4,77	4,25	4,86
<b>5,20</b>	25,7	44,2	3,39x10 <sup>4</sup>	4,406	4,24	4,87

A disputa entre os íons prata e ferro pela complexação com o íon tiocianato é vencida pela prata, de acordo com os resultados da Fig. 16 e Tabela 11. Isso ocorre devido a afinidade do complexo hidrofóbico Ag-SCN pelo interior da micela formada na FS, o que não ocorre com a espécie mais hidrofílica FeSCN<sup>2+</sup>. As equações 12 e 13 mostram o equilíbrio de formação do complexo com prata e ferro, respectivamente.



Apesar da constante de equilíbrio de formação do complexo com prata ser maior do que com o ferro ( $K_{Ag-SCN} = 10^9$  e  $K_{Fe-SCN} = 10^3$ , (SMITH e MARTELL, 1976)), este ultimo está em excesso no meio. Assim, a força motriz principal para a formação preponderante do complexo Ag-SCN é sua interação do tipo hidrofóbica no interior da micela. No momento que este complexo é formado ele transfere-se para o centro do agregado polimérico, consumindo o produto na fase aquosa. Consequentemente o equilíbrio representado na equação 12 desloca-se para a formação de mais produto. Isso não ocorre com

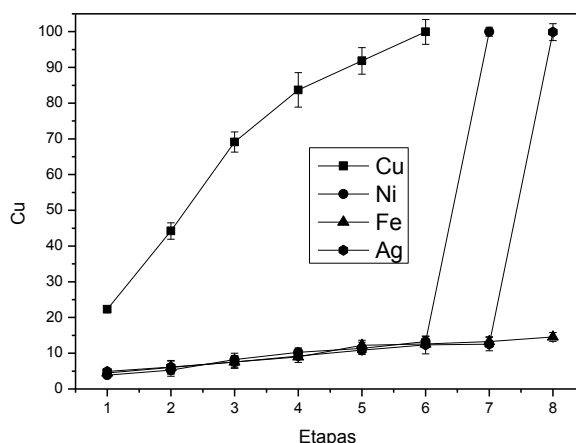
o complexo de ferro, que possui carga, pois as interações do tipo íon-íon ou dipolo-íon são mais efetivas na fase aquosa.

### 5.5 Extração sequencial da amostra real

As metodologias adotadas para rotas hidrometalúrgicas descritos nos itens 4.5 Cu (II), 4.6 Ni (II) e 4.7 Ag(I), foram reproduzidos para lixiviado de PCI. A extração foi realizada em 8 etapas, sendo as 6 primeiras etapas para extração de Cu(II), a sétima etapa para extração do Ni(II) e etapa final para extração Ag(I). Para cada extração foram utilizadas as melhores condições de extrações/separações apresentado em cada estudo.

A figura 18 mostra o comportamento de extração sequencial para Cu(II), Ni (II), Fe(III) e Ag(I) em SAB utilizando PAN, DMG e KSCN como agente extrator em valores de pH 6,0 e 9,0.

**Figura 18** - Comportamento de extração sequencial de Cu(II), Ni(II) e Ag(I) na presença do extrator PAN em pH = 6,0 para Cu (II), Dimetilglioxina pH = 9,0 para Ni(II), KSCN em pH = 9,0 para Ag(I) em SAB formado por L64 + MgSO<sub>4</sub>.



Os resultados mostram que o cobre é extraído quantitativamente para a FS do SAB nas seis primeiras etapas, atingindo um valor de %E = 99,95%; enquanto os outros íons são retidos na FI. Com o cobre totalmente extraído, na sétima etapa é adicionado FS com DMG em pH = 9,0 para a extração seletiva do Ni(II), atingindo valores de %E= 99,98%. Assim, na etapa final a prata é extraída quantitativamente (%E=99,87%) com tiocianato, enquanto o Fe(III) permanece retido na FI.

Para corroborar a eficiência do método, a Tabela 12 mostra os valores do fator de separação.

**Tabela 12** - Fatores de Separação entre cobre, níquel, prata e ferro em SAB utilizando PAN, DMG e KSCN ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) como agentes extratores em valores de pH 6,0 e 9,0

Etapas	Cu			Ni		Ag
	pH = 6,0			pH=9,0		pH=9,0 [KSCN] = 5,20
	[PAN] = 3,5 mmol. $\text{Kg}^{-1}$			[DMG] = 5,003,5 mmol. $\text{Kg}^{-1}$		3,5 mmol. $\text{Kg}^{-1}$
	$S_{\text{Cu,Fe}}$	$S_{\text{Cu,Ni}}$	$S_{\text{Cu,Ag}}$	$S_{\text{Ni,Fe}}$	$S_{\text{Ni,Ag}}$	$S_{\text{Ag,Fe}}$
2	12,4	14,2	12,1	0,871	0,852	1,02
3	27,3	24,9	27,3	1,09	1,09	1,00
4	51,9	44,8	50,4	1,15	1,12	1,03
5	80,7	87,7	92,0	0,920	1,04	0,877
6	$15,5 \times 10^3$	$14,6 \times 10^3$	$15,9 \times 10^3$	1,06	1,08	0,976
7				$32,7 \times 10^3$	$34,7 \times 10^3$	0,940
8						$4,8 \times 10^3$

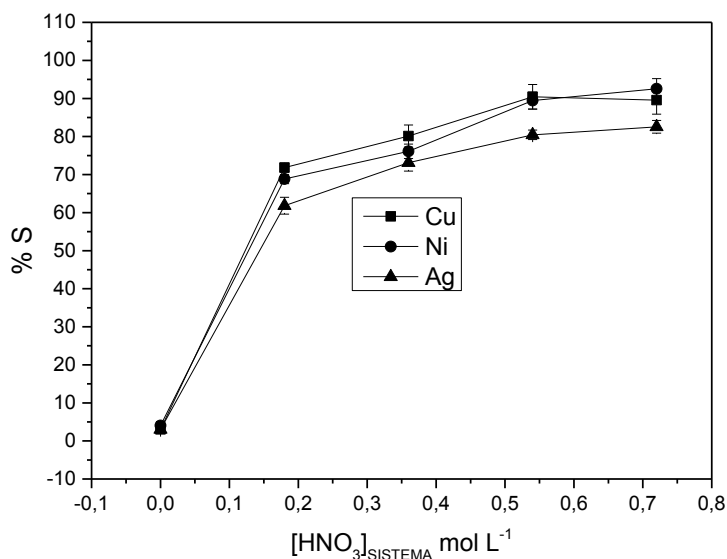
Em todas as separações foram obtidos fatores de separação maiores que  $10^3$ , mostrando a eficiência dos SAB para promover a segregação destes íons metálicos. Assim, esta técnica pode ser potencialmente aplicada na etapa de separação de uma rota hidrometalúrgica.

## 5.6 Stripping

A próxima etapa do processo hidrometalúrgico, após a separação dos íons metálicos de interesse, é a eletrodeposição. Por isso, após a extração para a FS, há a necessidade de retornar a espécie metálica para a forma de íon em solução aquosa, podendo assim ser eletrodepositada em uma cuba eletrolítica. Portanto, o experimento de *stripping* (*i.e.* re-extração ácida) foi realizado adicionando ácido nítrico ao sistema para romper as

ligações que formam o complexo metálico. Na forma de íon, o metal interage mais favoravelmente na FI. A Figura 19 exibe os resultados da %S do Cu, Ni e Ag em SAB formado por L64 +  $\text{MgSO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 19** - %S do Cu, Ni e Ag em SAB formado por L64 +  $\text{MgSO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  utilizando como extrator PAN, DMG e KSCN em função da variação da concentração de  $\text{HNO}_3$  no sistema.



Observou – se que a adição de ácido nítrico rompe as ligações que formam o complexo, transferindo o analito na forma de cátion metálico para a FI do sistema. Foi obtido um valor máximo de porcentagem de *stripping* igual a 89,5% para o cobre, 92,5% para o níquel e 82,5% para a prata em uma concentração de 0,72 mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico, indicando que a metodologia é eficaz para re-extração ácida do cátion metálico. Este estudo também pode ser realizado em mais etapas, aumentando a quantidade de metal transferido para a FI. Como metal na FI a etapa seguinte é a eletrodeposição para recuperar o metal puro.

## 6 CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um novo método hidrometalúrgico ambientalmente seguro para separação/purificação de cobre, níquel e prata provenientes de lixiviados de placas de circuito impresso empregando Sistemas Aquosos Bifásicos.

Na etapa de otimização do método foi avaliado o comportamento de extração dos íons metálicos Cu (II), Ni (II), Fe (III) e Ag (I) em SAB formado por L64 +  $\text{MgSO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , verificando a influência das seguintes variáveis: pH do meio e diferentes agentes extratores

As melhores condições obtidas foram aplicadas ao lixiviado de PCI para a extração de cobre, níquel e prata de forma sequencial obtendo %E=99,95%, 99,98% e 99,87% para Cu, Ni e Ag respectivamente. Após a extração de cada metal foi realizado um estudo de stripping, de forma a disponibilizar o íon metálico para uma possível etapa de eletrodeposição. Uma alta eficiência de *stripping* (%S = 89,5% Cu, 92,5%Ni, 82,5% Ag) foi atingida com adição de ácido nítrico no sistema.

A metodologia empregando SAB se mostrou eficiente e dentro dos princípios da Química Verde, por empregar reagentes biodegradáveis e com possibilidade de reutilização. Além disso, existe um grande potencial para a substituição da etapa de extração líquido-líquido nos processos hidrometalúrgicos tradicionais. Ademais, este trabalho contribui para o entendimento dos processos responsáveis pela transferência de fase de cátions metálicos mediada por agentes extratantes em sistemas aquosos bifásicos

Com base nos resultados obtidos nesta dissertação de mestrado, propõem como futuros trabalhos o estudo da aplicabilidade da rota hidrometalúrgica em escala industrial. Avaliando o desempenho da metodologia proposta.



## REFERÊNCIAS

ABRANTES, A. **Reciclagem de Placas de Circuito Impresso: Otimização da Operação de Processamento Físico**, 2009. 2009. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Materiais do Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa

ALBERTSSON, P.-Å. **Chromatography and partition of cells and cell fragments**. Nature, v. 177, p. 771-774, 1956. ISSN 0028-0836.

ARSHADI, M.; MOUSAVI, S. M. **Simultaneous recovery of Ni and Cu from computer-printed circuit boards using bioleaching: Statistical evaluation and optimization**. Bioresource Technology, v. 174, p. 233-242, 2014. ISSN 0960-8524. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414013996>.

ASENJO, J. A.; ANDREWS, B. A. **Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications**. Journal of Chromatography A, v. 1238, p. 1-10, 2012. ISSN 0021-9673. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967312004621>.

BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M.; VEGLIO, F. **Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation**. Waste Management, v. 33, n. 11, p. 2354-2363, 2013. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13003450>.

BIDINI, G. et al. **Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 111, p. 140-147, 2015. ISSN 0165-2370. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014003465>.

BIRLOAGA, I. et al. **An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals**. Waste Management, v. 34, n. 12, p. 2581-2586, 2014. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14003833>.

BIRLOAGA, I. et al. **Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery**. Waste Management, v. 33, n. 4, p. 935-941, 2013. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13000081>.

BIRLOAGA, I.; VEGLIÒ, F. **Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 1, p. 20-29, 2016. ISSN 2213-3437. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334371530066X>>.

BRASIL. **Lei 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providência.** DIÁRIO OFICIAL [DA REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL]. BRASÍLIA, D.: 3 p. 2010.

BRASIL. **Sumário Mineral.**, Departamento Nacional de Produção Mineral . Brasília. 35. 2015.

CALDAS, M. P. K., MORAES, V. T., JUNCA, E., TENÓRIO, J. A. S., ESPINOSA, D. C.R. . **Reciclagem de Placas de Circuito Impresso Visando Recuperação de Prata: Estudo de uma Rota Hidrometalúrgica** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração v. 12: 102 - 108 p. 2015.

CALGARO, C. O. et al. **Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide**. Waste Management, v. 45, p. 289-297, 2015. ISSN 0956-053X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15003682>>.

CAMPOS, R. A. **Separação e especiação de ferro utilizando sistema aquoso bifásico**. 2014. 60 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2014.

CANAL MARQUES, A.; CABRERA, J.-M.; DE FRAGA Malfatti, C. **Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability**. Journal of Environmental Management, v. 131, p. 298-306, 2013. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971300649X>>.

CAO, J. et al. **Extended producer responsibility system in China improves e-waste recycling: Government policies, enterprise, and public awareness**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 62, p. 882-894, 2016. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116301617>>.

CHOUBEY, P. K. et al. **Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded Printed Circuit Boards (PCBs)**. Separation and Purification Technology, v. 156, Part 2, p. 269-275, 2015. ISSN 1383-5866. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661530263X>>.

CUCCHIELLA, F. et al. **Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 51, p. 263-272, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115005808>>.

CUI, J.; ZHANG, L. **Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 158, n. 2-3, p. 228-256, 2008. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408002161>>.

DA ROCHA, A. C. et al. **Lixo Eletrônico: um levantamento da produção científica e dos hot topics publicados na base Web of Science na última década.** Estudos Tecnológicos em Engenharia, v. 8, n. 2, p. 36-48, 2013. ISSN 1808-7310.

DE LEMOS, L. R. et al. **Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system.** Journal of Hazardous Materials, v. 237, p. 209-214, Oct 30 2012. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000310257100025 >.

DE LEMOS, L. R. et al. **Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems.** Separation and Purification Technology, v. 115, p. 107-113, 2013. ISSN 1383-5866. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613002724>>.

DE LEMOS, L. R. et al. **Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system.** Journal of Hazardous Materials, v. 237-238, p. 209-214, 2012. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412008345>>.

DE LEMOS, L. R. et al. **Phase Compositions of Aqueous Two-Phase Systems Formed by L35 and Salts at Different Temperatures.** Journal of Chemical & Engineering Data, v. 55, n. 3, p. 1193-1199, 2010/03/11 2010. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jc900589h>>.

DE MORAIS, C. A.; DE ALBUQUERQUE, R. O.; LADEIRA, A. C. Q. **Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. n. 8, p. 9-17, MAIO 2014.

DE OLIVEIRA, P. C. F. **Valorização de placas de circuito impresso por hidrometalurgia.** 2012. 290f Tese (Doutorado em Engenharia do Ambiente) Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2012.

ESTRADA-RUIZ, R. H. et al. **Separation of the metallic and non-metallic fraction from printed circuit boards employing green technology.** Journal of Hazardous Materials, v. 311, p. 91-99, 2016. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416301959>>.

EVERBERG, H. et al. **Isolation of Escherichia coli inner membranes by metal affinity two-phase partitioning.** Journal of Chromatography A, v. 1118, n. 2, p. 244-252, 2006. ISSN 0021-9673. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967306007473>>.

FERREIRA, J. M. D. B.; FERREIRA, A. C. **A sociedade da informação eo desafio da sucata eletrônica.** Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, v. 3, n. 3, p. 157-170, 2008. ISSN 2178-6895.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. D. **Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química.** Química Nova, v. 35, p. 1486-1492, 2012. ISSN 0100-4042. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422012000700035&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000700035&nrm=iso)>.

GHOSH, B. et al. **Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status.** Journal of Cleaner Production, v. 94, p. 5-19, 2015. ISSN 0959-6526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615001377>>.

GUO, X. et al. **Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process.** Hydrometallurgy, v. 156, p. 199-205, 2015. ISSN 0304-386X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X15300359>>.

HADI, P. et al. **Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization.** Journal of Hazardous Materials, v. 283, p. 234-243, 2015. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414007705>>.

HAVLIK, T. et al. **The effect of mechanical-physical pretreatment on hydrometallurgical extraction of copper and tin in residue from printed circuit boards from used consumer equipment.** Minerals Engineering, v. 65, p. 163-171, 2014. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514002027>>.

JIAN-GUANG, Y. et al. **A new membrane electro-deposition based process for tin recovery from waste printed circuit boards.** Journal of Hazardous Materials, v. 304, p. 409-416, 2016. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415302065>>.

JUNIOR HENRIQUE, S. D. S. et al. **Processamento de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte.** Química Nova, v. 36, p. 570-576, 2013. ISSN 0100-4042. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422013000400015&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000400015&nrm=iso).

JUNQUEIRA, C. M. **Partição da Lipase de Geotrichum candidum em sistemas aquosos bifásicos.** 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Alfenas. Alfenas, 2014.

KASPER, A. C. **Caracterização e reciclagem de materiais presentes em sucatas de telefones celulares.** 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia dos Materiais). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.

KIDDEE, P.; NAIDU, R.; WONG, M. H. **Electronic waste management approaches: An overview.** Waste Management, v. 33, n. 5, p. 1237-1250, 2013. ISSN 0956-053X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13000147>.

LACERDA, V. G. **Separação de Cd e Ni presentes em bateria de Ni-Cd por um método ambientalmente seguro utilizando sistema aquoso bifásico.** 2009. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2009.

LEMOS, L. R. D. et al. **Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>): Experimental and correlation.** Fluid Phase Equilibria, v. 305, n. 1, p. 19-24, 2011. ISSN 0378-3812. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381211001245>.

LU, Y.; XU, Z. **Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective.** Resources, Conservation and Recycling, v. 113, p. 28-39, 2016. ISSN 0921-3449. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344916301173>.

KOCH, H. FRED; SHEN, JINYU; ROUNDHILL, D. MAX. **Poly (ethylene) glycol as aselective biphasic transfer agent for the extraction of chromium (VI) from aqueous salt solutions.** Separation Science and Technology, v. 35, n. 4, p. 623-629, 2000.

MAGESTE, A. B. et al. **Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine.** Journal of Chromatography A, v. 1216, n. 45, p. 7623-7629, 2009. ISSN 0021-9673. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967309014204>.

MARCZENKO, Z.; BALCERZAK, M. **Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis**. Oxford: ELSEVIER SCIENCE B.V. , 2000.

MEDEIROS, N. M. **Caracterização e separação física de placas de circuito impresso de computadores obsoletos**. 2015. 80 f. Dissertação ( Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2015.

MOLOCHNIKOVA, N. P.; SHKINEV, V. H.; HYASOEDOV, B. F. **Two-phase aqueous systems baseo ok poly (ethylene glycol) for extraction separation of actinides in various media**.Solvent Extraction and Ion Exchange, v. 10, n. 4, p. 697-712, 1992.

MORAES, V. D. **Recuperação de Metais a partir do Processamento Mecânico e Hidrometalúrgico de Placas de Circuito Impressos de Celulares Obsoletos, 2011, 120f**. 2011. Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. NNOROM, IC

MURCIA SANTANILLA, A. J. **Recuperação de níquel a partir do licor de lixiviação de placas de circuito impresso de telefones celulares**. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.

NAIA, G. L. **Desenvolvimento de produto sustentável: aproveitamento de placas de circuito impresso descartadas como agregado na fabricação de blocos de alvenaria para construção civil**. 2014. 140 f. Dissertação ( Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2014

NASCIMENTO, K. S. et al. **Partitioning and recovery of Canavalia brasiliensis lectin by aqueous two-phase systems using design of experiments methodology**.Separation and Purification Technology,v. 75, n. 1, p. 48-54, 2010. ISSN 1383-5866. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586610002790>>.

NEGRETE, A.; LING, T. C.; LYDDIATT, A. **Aqueous two-phase recovery of bio-nanoparticles: A miniaturization study for the recovery of bacteriophage T4**.Journal of Chromatography B, v. 854, n. 1–2, p. 13-19, 2007. ISSN 1570-0232. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023207002498>>.

NETO, I. F. F. et al. **A simple and nearly-closed cycle process for recycling copper with high purity from end life printed circuit boards**.Separation and Purification Technology,v. 164, p. 19-27, 2016. ISSN 1383-5866. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616301125>>.

NIE, H. et al. **Isolation of Acidithiobacillus ferrooxidans strain Z1 and its mechanism of bioleaching copper from waste printed circuit boards**. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 90, n. 4, p. 714-721, 2015. ISSN 1097-4660. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4363>>.

NIFANTEVA, T. I. et al. **Extraction of thiocyanate and halide metal-complexes in 2-phase aqueous systems polyethylene glycol-salt-water**. Journal of Analytical Chemistry of the USSR, v. 44, n. 8, p. 1105-1110, 1989.

PARK, Y. J.; FRAY, D. J. **Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards**. Journal of Hazardous Materials, v. 164, n. 2-3, p. 1152-1158, 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408013460>>.

PATRÍCIO, P. D. R. **Extração e purificação de antocianina utilizando sistemas aquosos bifásicos**. 2012. 53 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2012.

PETTER, P. M. H. **Avaliação da eficiência de lixiviação de metais preciosos das placas de circuito impresso com utilização de lixiviantes alternativos ao cianeto**. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012.

RIOGRANDEDOSUL. **LEI Nº 11.187, DE 07 DE JULHO DE 1998. Altera a Lei nº 11.019, de 23 de setembro de 1997, acrescentando normas sobre o descarte e destinação final de lâmpadas fluorescentes, baterias de telefone celular e demais artefatos que contenham metais pesados**. DIÁRIO OFICIAL [DO ESTADO RIO GRANDE DO SUL], R. G. D. S., RS: 1 p. 1998

RODRIGUES, G. D. et al. **Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent**. Separation and Purification Technology, v. 62, n. 3, p. 687-693, 2008. ISSN 1383-5866. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586608001457>>.

RODRIGUES, G. D. et al. **Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15) K**. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 54, n. 6, p. 1894-1898, 2009/06/11 2009. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jc9000685>>.

RODRIGUES, G. D. et al. **Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium**. Journal of Chromatography A, v. 1279, p. 13-19, 2013. ISSN 0021-9673. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967313000411>>.



RODRIGUES, G. D. et al. **A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system.** Talanta, v. 80, n. 3, p. 1139-1144, 2010. ISSN 0039-9140. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914009006869>.

RODRIGUES, G. D. et al. **Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol.** Journal of Hazardous Materials, v. 192, n. 1, p. 292-298, 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411006613>.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Cobre.** Química Novav. 34, p. 161-162, Agosto 2012.

ROGERS, Robin D.; BOND, Andrew H.; BAUER, Cary B. **Metal ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems.** Separation science and technology, v. 28, n. 5, p. 1091-1126, 1993.

ROGERS, Robin D.; BAUER, Cary B.; BOND, Andrew H. **Novel polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems for the extraction of strontium and cesium.** Separation science and technology, v. 30, n. 7-9, p. 1203-1217, 1995.

ROGERS, Robin D.; BAUER, Cary B.; BOND, Andrew H. **Crown ethers as actinide extractants in acidic aqueous biphasic systems: partitioning behavior in solution and crystallographic analyses of the solid state.** Journal of alloys and compounds, v. 213, p. 305-312, 1994

ROGERS, Robin D.; BOND, Andrew H.; BAUER, Cary B. **The crown ether extraction of group 1 and 2 cations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems at high alkalinity.** Pure and applied chemistry, v. 65, n. 3, p. 567-572, 1993.

Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; Zhang, J.; Jezl, M. L.; Roden, D. M.; Rein, S. D.; Chomko, R. R.; Em *Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion*; Rogers, R. D.; Eiteman, M. A., eds.; Plenum Press: London, 1995.

ROGERS, Robin D.; GRIFFIN, Scott T. Partitioning of mercury in aqueous biphasic systems and on ABEC™ resins. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 711, n. 1, p. 277-283, 1998.



RUY, R. B. **Extração dos íons Cu (II), Cd (II), Fe (III) e Zn (II) utilizando um sistema aquoso bifásico constituído pelo copolímero L35 e o sal  $\text{Li}_2\text{SO}_4$** . 2007. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2007.

SANTOS, L. H. **Separação de níquel a partir de soluções sulfúricas contendo cálcio e magnésio utilizando-se sistemas aquosos bifásicos**. 2014. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2014.

SÃOPAULO. **Lei 13.576, de 6 de Julho de 2009. Institui Normas e Procedimentos para a Reciclagem, Gereciamento e Destinação final do Lixo Tecnológico** DIARIO OFICIAL [DO ESTADO DE SÃO PAULO], S. P., SP 1p. 2009

SARVAR, M.; SALARIRAD, M. M.; SHABANI, M. A. **Characterization and mechanical separation of metals from computer Printed Circuit Boards (PCBs) based on mineral processing methods**. Waste Management, v. 45, p. 246-257, 2015. ISSN 0956-053X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15004341>>.

SCHLUEP, M. et al. **Sustainable innovation and technology transfer industrial sector studies: Recycling—from e-waste to resources**. United Nations Environment Programme & United Nations University, Bonn, Germany, 2009.

SHAH, M. B. et al. **Development of two-step process for enhanced biorecovery of Cu–Zn–Ni from computer printed circuit boards**. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 120, n. 2, p. 167-173, 2015. ISSN 1389-1723. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389172314004939>>.

SILVA, M. D. C. H. D. et al. **Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons**. Química Nova, v. 29, p. 1332-1339, 2006. ISSN 0100-4042. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000600031&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000600031&nrm=iso)>.

SILVA, M. D. C. H. D. et al. **PROCESSO DE EXTRAÇÃO SELETIVA DE OURO POR MEIO DE SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO-SAB E USO DO SAB NA EXTRAÇÃO SELETIVA DE OURO**. Revista da Propriedade Industrial INDUSTRIAL, I. N. D. P. Brasil 1. BR 10 2012 023181 6 A2 2014.

SILVA, R. A. et al. **Influence of bacterial adhesion on copper extraction from printed circuit boards**. Separation and Purification Technology, v. 143, p. 169-176, 2015. ISSN 1383-5866. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615000672>>.

SILVAS, F. P. C. **Utilização de hidrometalurgia e biohidrometalurgia para reciclagem de placas de circuito impresso**. 2014. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo 2014.

SMITH, R. M.; MARTELL, A. E. **Critical Stability Constants**. Nova York: Springer Scinse, 1976.

Spivakov, B. Y.; Nifanteva, T. I.; Shkinev, V. M.; Em *Aqueous biphasic separations: biomolecules to metal ion*; Rogers, R. D.; Eiteman, M. A., eds.; Plenum Press: London, 1995

SOUZA, F. D. L. **Determinação espectrométrica de fenol em amostras aquosas utilizando um sistema aquoso bifásico, constituído pelo copolímero L35 e o sal sulfato de lítio**. 2008. 66 f. Dissertação ( Mestrado em Química). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2008.

SUN, Z. et al. **A Cleaner Process for Selective Recovery of Valuable Metals from Electronic Waste of Complex Mixtures of End-of-Life Electronic Products**. Environmental Science & Technology, v. 49, n. 13, p. 7981-7988, 2015/07/07 2015. ISSN 0013-936X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b01023>>.

VATS, M. C.; SINGH, S. K. **Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article**. Waste Management, v. 45, p. 280-288, 2015. ISSN 0956-053X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15004146>>.

VEIT, H. M. et al. **Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy**. Journal of Hazardous Materials, v. 137, n. 3, p. 1704-1709, 2006. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406004614>>.

WANG, J.; GUO, J.; XU, Z. **An environmentally friendly technology of disassembling electronic components from waste printed circuit boards**. Waste Management, v. 53, p. 218-224, 2016. ISSN 0956-053X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16301209>>.

WANG, R.-C.; LIN, Y.-C.; WU, S.-H. **A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries**. Hydrometallurgy, v. 99, n. 3-4, p. 194-201, 2009. ISSN 0304-386X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X090001972>>.

WANG, X.; GAUSTAD, G. **Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards**. Waste Management, v. 32, n. 10, p. 1903-1913, 2012. ISSN 0956-053X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1200195X>>.

YAMANE, L. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico.** 2012. 128 f. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Escola Politécnica da USP. Universidade de São Paulo, São Paulo

YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. **Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-NaCl solutions.** Hydrometallurgy, v. 139, p. 30-38, 2013. ISSN 0304-386X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X13001382>>.

ZHANG, L.; XU, Z. **A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment.** Journal of Cleaner Production, v. 127, p. 19-36, 2016. ISSN 0959-6526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616302451>>.

ZVAROVA, T. I. et al. **Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents: Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer.** Microchimica Acta, v. 84, n. 5, p. 449-458, 1984. ISSN 1436-5073. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01197159>>.